



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C08J 7/12, A61L 15/60, C08F 8/42, B01J 20/32</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/47951</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 29. Oktober 1998 (29.10.98)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP98/02287 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 17. April 1998 (17.04.98)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 197 16 657.1      21. April 1997 (21.04.97)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> STOCKHAUSEN GMBH & CO. KG [DE/DE]; Bäckerpfad 25, D-47805 Krefeld (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> JONAS, Gerd [DE/DE]; Grünesweg 6, D-47906 Kempen (DE). PFLÜGER, Klaus [DE/DE]; Erkelenzer Strasse 15, D-47807 Krefeld (DE). MERTENS, Richard [DE/DE]; Dahlendyk 116 a, D-47803 Krefeld (DE).  <b>(74) Anwalt:</b> KLÖPSCH, Gerald; Boehmert & Boehmert, Benrather Schlossallee 53, D-40597 Düsseldorf (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, BR, CA, CN, CZ, JP, KR, MX, NO, PL, RU, SK, TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> SUPERABSORBANTS WITH CONTROLLED ABSORPTION SPEED  <b>(54) Bezeichnung:</b> SUPERABSORBER MIT KONTROLLIERTER ABSORPTIONSGESCHWINDIGKEIT  <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to hydrophilic, highly swellable polymers for aqueous fluids, e.g. superabsorbants, which are coated with reactive, water-insoluble, film-forming, hydrophobic polymers and an additional reactive constituent which can react with carboxyl groups or carboxylate anions and form additional cross-links on the particle surface. The invention also relates to the production of superabsorber thus coated and their use in hygiene articles used to absorb body fluids. The products obtained by coating highly swellable, hydrophilic, insoluble polymers with reactive, water-insoluble, film-forming, hydrophobic polymers and an additional reactive component are characterized in that their absorption speed can be adjusted in a controlled manner in an extended area according to the type and amount of reactive, water-insoluble, film-forming, hydrophobic polymers used in the coating and according to process engineering conditions chosen for said coating.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Die Erfindung betrifft hydrophile, hochquellfähige Polymere für wässrige Flüssigkeiten, sogenannte Superabsorber, die mit reaktiven, wasserunlöslichen, filmbildenden, hydrophoben Polymeren und einer weiteren reaktiven Komponente, welche befähigt ist mit Carboxylgruppen oder Carboxylatanionen unter Ausbildung von zusätzlichen Vernetzungsstellen an der Partikeloberfläche zu reagieren, beschichtet sind, die Herstellung solcher beschichteter Superabsorber und deren Verwendung in Hygieneartikeln, die der Absorption von Körperflüssigkeiten dienen. Die durch Beschichtung von hochquellfähigen, hydrophilen unlöslichen Polymeren mit reaktiven, wasserunlöslichen, filmbildenden, hydrophoben Polymeren sowie einer weiteren reaktiven Komponente erhaltenen Produkte zeichnen sich dadurch aus, daß ihre Quellgeschwindigkeit durch die Art und die Menge des für die Beschichtung verwendeten reaktiven, wasserunlöslichen, filmbildenden, hydrophoben Polymeren sowie durch die bei der Beschichtung gewählten verfahrenstechnischen Bedingungen in einem weiten Bereich kontrolliert eingestellt werden kann.</p>		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidtschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Superabsorber mit kontrollierter Absorptionsgeschwindigkeit

Die Erfindung betrifft hydrophile, hochquellfähige Polymere für wäßrige Flüssigkeiten, sogenannte Superabsorber, die mit reaktiven, wasserunlöslichen, filmbildenden, hydrophoben Polymeren und einer weiteren reaktiven Komponente, welche befähigt ist mit Carboxylgruppen oder Carboxylatanionen unter Ausbildung von zusätzlichen Vernetzungsstellen an der Partikeloberfläche zu reagieren, beschichtet sind, die Herstellung solcher beschichteter Superabsorber und deren Verwendung in Hygieneartikeln, die der Absorption von Körperflüssigkeiten dienen.

Hochquellfähige Polymere, die durch Polymerisation ungesättigter Säuren, wie beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamidopropansulfonsäure usw. beziehungsweise teilneutralisiert als deren Alkali- oder Ammoniumsalze in Gegenwart geringer Mengen mehrfach ungesättigter Verbindungen erhalten werden können, sind bereits bekannt.

Bekannt sind auch superabsorbierende, vernetzte Polymere, die durch Pfropfcopolymerisation ungesättigter Säuren auf unterschiedliche Matrices, wie beispielsweise Polysaccharide, Polyvinylalkohole, Polyalkylenoxide sowie deren Derivate erhalten werden können. Die genannten hochquellfähigen Polymere zeichnen sich dadurch aus, daß sie in der Lage sind, unter Quellung und Ausbildung von Hydrogelen große Mengen an wäßrigen Flüssigkeiten, wie z.B. Blut oder Urin aufzunehmen und die aufgenommene Flüssigkeitsmenge auch unter Druck zurückzuhalten.

Durch ihre charakteristischen Absorptionseigenschaften finden die Polymeren bevorzugt Anwendung als Absorptionsmittel in Hygieneartikeln.

Gemäß dem Stand der Technik können die Eigenschaften dieser Hydrogele durch eine Oberflächenbehandlung mit bestimmten Substanzen modifiziert werden. Zu diesem Zweck werden herkömmliche Hydrogele, die getrocknet, gemahlen und gegebenenfalls abgesiebt sind, in Pulverform mit reaktiven Verbindungen umgesetzt, d. h. mit Verbindungen, die Gruppen enthalten, die mit den Carboxylgruppen der Hydrogele unter kovalenter Vernetzung auf der Oberfläche der Granulartikel reagieren können. Bei diesen reaktiven Verbindungen kann es sich z. B. um Di- oder Polyole, Bisepoxide, höhere Epoxide oder auch um cyclische Kohlen säureester handeln.

Eine derartige Oberflächenvernetzung ist beispielsweise in der DE 40 20 780 C1 beschrieben, wobei als Oberflächenvernetzer Alkylencarbonate eingesetzt werden.

Die Oberflächenbehandlung von hydrophilen, hochquellfähigen Polymeren mit reaktiven Substanzen zur Oberflächenvernetzung wird in zahlreichen weiteren Veröffentlichungen beschrieben.

Die EP-A 349240 (zur Erzielung eines Gleichgewichtes zwischen Absorptionsvermögen und Absorptionsgeschwindigkeit sowie Gelfestigkeit und Saugkraft) beschreibt die Nachbehand-

lung von Polymeren mit zwei- oder mehr funktionellen Gruppen enthaltenden Vernetzungsmitteln, die mit den Carboxyl- oder Carboxylatgruppen oder anderen im Polymer enthaltenen Gruppen reagieren können. Üblicherweise wird das hydrophile, hochquellfähige pulverförmige Polymer direkt mit einer oder mehreren reaktiven hydrophilen Komponenten, gegebenenfalls unter Verwendung von Wasser und organischem Lösungsmittel, vermischt.

Als reaktive, oberflächenvernetzende Komponente werden in der EP-B 317 106 unter anderem Di- oder Polyole, Di- oder Polyglycidylether, Haloepoxiverbindungen, Polyisocyanate, Polyamine, polyfunktionelle Aziridinverbindungen, oder Alkyl-di-(tri)-halogenide beschrieben.

Die Oberflächennachvernetzung erfolgt dadurch, daß anschließend an die Beschichtung der superabsorbierenden Polymerpulver eine thermische Behandlung der Produkte durchgeführt wird.

Gemeinsam ist den beschriebenen Verfahren, daß durch die thermische Behandlung des hochquellfähigen, pulverförmigen Polymeren in Gegenwart der erwähnten reaktiven Komponenten eine signifikante Verbesserung der Aufnahmekapazität unter Druck für wäßrige Flüssigkeiten, wie z. B. Urin, Blut oder andere Körperflüssigkeiten erreicht wird.

Bereits bekannt ist auch die Oberflächenbehandlung von granulierten, hydrophilen, hochquellfähigen Polymeren mit Additiven zur Entstaubung der granulierten Polymeren, wie z.B. mit Polyolen oder Polyethylenglycolen in der PCT/US93/02872. In der Offenlegungsschrift DE 44 26 008 A1 wird die Verwendung von nichtreaktiven, wasserunlöslichen, filmbildenden Polymeren, u.a. von Homo- und Copolymerisaten von Acryl- und Methacrylsäureestern, Vinylestern, Polyamiden, Polyestern etc. zur Entstaubung und zur Verbesserung der Abriebbeständigkeit erwähnt. In der DE 195 24 724 A1 wird ebenfalls zur Verbesserung der Abriebfestigkeit, aber auch zur Verringerung der Verbackungsneigung die Oberflächenbehandlung mit nicht reaktiven, wasserlöslichen Wachsen beschrieben. Die DE 44 14 117 A1 beschreibt die Verwendung von nicht reaktiven Polysiloxanen, z.B. Polydimethylsiloxanen und Polymethylphenylsiloxanen zur Oberflächenbehandlung von hydrophilen, hochquellfähigen Polymeren zum Zweck der Entstaubung eines superabsorbierenden Polymeren.

In der EP-A 705 643 A1 werden wasserabsorbierende Polymere mit verbesserten Eigenschaften beschrieben, die durch Behandlung von vernetzten Polymeren auf der Basis von Acrylsäure oder deren Salzen mit einem modifizierten Siliconöl erhalten werden, welches funktionelle Gruppen aufweist, die mit Carboxylgruppen und/oder Carboxylatgruppen reagieren können. Als Beispiele werden amino- und epoxyfunktionelle Silicone genannt. Die Silicone können in Substanz, als Lösung in einem organischen Lösungsmittel oder als Emulsion aufgetragen werden. Bei Bedarf kann der Polyacrylat/Silicon-Blend bei Temperaturen von 60 - 200 °C getempert werden.

Die mit den beschriebenen funktionellen Siliconölen und dem beschriebenen Verfahren erhaltenen Produkte weisen ein verbessertes Anticakingverhalten und eine geringere Tendenz zum Stauben auf. Insbesondere wird durch die beschriebene Behandlung die Absorption unter

Druck deutlich verbessert. Die Produkte besitzen eine gute anfängliche Absorption unter Druck sowie Absorptionskapazität. Die in EP-A 705 643 verwendeten Beispiele 1 bis 4 zeigen, daß die Absorption der Produkte mit funktionellem Siliconöl sowohl vor als auch nach Temperung der Materialien nach 10 Minuten höher liegt und die Absorptionsgeschwindigkeit damit größer ist als bei nicht oberflächenbehandeltem Material gemäß den Vergleichsbeispielen 1 bis 8.

Auch die absorbierenden Polymere der EP-A- 705 643 gehören somit zu den insoweit konventionellen Superabsorbent, die dazu tendieren, sofort nach dem Kontakt mit wäßriger Flüssigkeit diese Flüssigkeit rasch aufzunehmen, wodurch in der Nähe der Eintrittsstelle starke Quellung auftritt und es zum sogenannten Gelblocking kommt.

Seit langem bekannt sind auch Methoden und Additive zur Verbesserung der Aufnahme- geschwindigkeit von superabsorbierenden, hydrophilen Polymeren.

Die DE 44 18 818 A1 beschreibt den Zusatz unter anderem von CO<sub>2</sub>, Alkali-, Erdalkali- sowie Ammoniumcarbonaten und -bicarbonaten zur Monomerenlösung als Treibmittel zwecks Steigerung der Aufnahmegeschwindigkeit von hochquellbaren Polymeren.

Das US-Patent 4,548,847 beschreibt Hydrogele, die durch mindestens zweiwertige Metallkationen, wie z. B. Ca<sup>2+</sup> oder Ba<sup>2+</sup>, reversibel vernetzt sind. Durch Mitverwendung einer Substanz, die in der Lage ist, die Metallkationen zu entfernen, kann eine Verzögerung des Quellens erreicht werden. Bevorzugt werden wasserlösliche Chelatbildner wie z. B. Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, Natriumhexametaphosphat und das Dinatriumsalz von Ethylendiamintetraacetat. Diese Substanzen bewirken, daß die reversiblen Vernetzungsstellen, die von den mindestens zweiwertigen Metallkationen gebildet werden, durch die Komplexbildung abgebaut werden. Durch die sinkende Vernetzungsdichte können die Produkte stärker quellen. Das Patent beschreibt ebenfalls absorbierende Artikel wie Wundauflagen und Tampons, die die saugfähigen Polymeren mit verzögerter Quellcharakteristik enthalten. Beschrieben wird unter anderem ein aus Schichten aufgebauter saugfähiger Artikel (Wundauflage) wobei in jeder Schicht das erfindungsgemäße Polymere punktuell enthalten ist. Kombinationen der erfindungsgemäßen Polymeren mit anderen, wäßrige Flüssigkeiten absorbierenden Polymeren werden nicht erwähnt.

Die Patentanmeldungen GB 2 280 115 A und WO 95/00183 beschreiben einen absorbierenden Artikel, der in der Region, in die die Körperflüssigkeit abgegeben wird, umhüllte superabsorbierende Partikel enthält. Die Umhüllung der superabsorbierenden Partikel verhindert deren Quellung, bis daß die Umhüllung sich in der Test- oder Körperflüssigkeit aufgelöst hat oder von ihr penetriert wird. Es handelt sich somit um superabsorbierende Partikel, die eine Aktivierungszeit bis zum Einsetzen der Quellung aufweisen, welche durch das Material der Umhüllung und deren Dicke variiert werden kann. Als Materialien für die Umhüllung werden nicht reaktive Polysaccharide wie Gelatine, mikrokristalline Cellulose und Cellulosederivate erwähnt. Die Aktivierungszeit bis zum Einsetzen der Quellung soll mindestens fünf, bevorzugt 15 und stärker bevorzugt 60 min lang sein.

Die Anmeldung FR 2 627 080 A1 beschreibt ebenfalls absorbierende Artikel, die mehrere Superabsorber beinhalten, welche eine unterschiedliche Verzögerung des Quellverhaltens zeigen. Die beschriebenen Superabsorber bestehen aus Polyacrylaten, die mit einer sich langsam auflösenden Umhüllung ausgestattet sind.

Superabsorber mit derartiger Oberflächenbehandlung besitzen den Nachteil, daß bereits eine geringfügige Erstbenetzung, ohne notwendigerweise selbst die Quellung des hochquellfähigen Polymeren auszulösen, zum Abbau der Oberflächenbehandlung durch Auf- bzw. Ablösen, Quellung oder Zersetzung führen. Nachdem die Umhüllung der Polymeren aufgelöst ist, besitzen derartige Superabsorber die Quellgeschwindigkeit eines konventionellen, nicht oberflächenbehandelten Materials. Dadurch geht der gewünschte Effekt des verbesserten Flüssigkeitsmanagements im absorbierenden Artikel verloren.

Superabsorber mit langsamer, möglichst gleichmäßiger Quellgeschwindigkeit ohne verzögertes Anquellverhalten und deren Verwendung in absorbierenden Artikeln werden in GB 2 280 115 A, WO 95/00183 und FR 2 627 080 A1 nicht beschrieben.

In der Patentanmeldung EP 0 631 768 A1 wird ein absorbierender Artikel beschrieben, in dem ebenfalls Superabsorber mit unterschiedlicher Absorptionsgeschwindigkeit verwendet werden. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen verwendeten Superabsorbern rühren von einer unterschiedlichen Korngrößenverteilung her (Typ 1 : 600 - 850  $\mu\text{m}$ , Typ 2: < 250  $\mu\text{m}$ ) und sind entsprechend klein. Oberflächenbehandelte Superabsorber und die Verwendung derselben in absorbierenden Artikeln werden nicht beschrieben.

Die Entwicklung zu immer dünneren Windelkonstruktionen im Hygienebereich geht einher mit einer stärkeren Verdichtung des Absorptionskerns unter Zunahme des Superabsorberanteils in der Superabsorber/Zellstoffmischung. Dadurch wird die homogene Flüssigkeitsverteilung im „Absorbent Core“ ein immer wichtigeres Kriterium für die vollständige Nutzung der Speicherkapazität der hochquellfähigen Polymeren.

Durch die Reduzierung der Zellstoffmenge im Absorptionskern wird die Flüssigkeitsverteilung negativ beeinflusst. Der Einsatz zusätzlicher Hilfsmittel wie spezielle Vliese zur Optimierung der Flüssigkeitsverteilung ist mittlerweile Stand der Technik geworden.

Auch an die hochquellfähigen, flüssigkeitsspeichernden Polymeren werden zusätzliche Anforderungen bezüglich des Flüssigkeitsmanagements gestellt. Die flüssigkeitsspeichernden Polymeren müssen auch in einem Superabsorber / Zellstoffgemisch mit hohem Anteil an hochquellfähigen Polymeren die schnelle Verteilung von Flüssigkeit innerhalb des Superabsorber / Zellstoffgemischs zulassen bzw. unterstützen.

Konventionelle Superabsorber, die häufig gerade bezüglich einer hohen Geschwindigkeit der Flüssigkeitsaufnahme optimiert sind, tendieren dazu, sofort nach dem Kontakt mit wäßriger Flüssigkeit diese Flüssigkeit aufzunehmen und zu speichern. Damit ist eine starke Volumenvergrößerung der Polymerpartikel verbunden.

In der Nähe der Eintrittsstelle von Körperflüssigkeit in den Absorptionskern quellen die absorbierenden Polymeren wegen ihrer hohen Aufnahmegeschwindigkeit gegenüber wässrigen Flüssigkeiten sehr stark auf, da die Verteilung der Flüssigkeit wegen des geringen Zellstoffanteils im Absorptionskern langsamer erfolgt als die Flüssigkeitsspeicherung durch das hochquellfähige Polymere. Durch diesen Geschwindigkeitsunterschied wird ein sehr großer Teil der Flüssigkeit in unmittelbarer Nähe der Eintrittsstelle absorbiert.

Verstärkend für diesen Effekt kommt hinzu, daß die Quellung eines konventionellen Superabsorbers dergestalt erfolgt, daß unmittelbar nach der Flüssigkeitszugabe eine sehr hohe Absorptionsrate für wässrige Flüssigkeiten beobachtet wird, verbunden mit einem steilen Anstieg der Absorption. Bereits nach wenigen Minuten hat ein hochquellfähiges Polymeres auf der Basis von vernetztem, teilneutralisiertem Polyacrylat unter den Bedingungen freier Quellung ca. 95 % seiner Absorptionskapazität erreicht. Anschließend nähert sich die aufgenommene Flüssigkeitsmenge asymptotisch ihrem Gleichgewichtswert. Dadurch wird unmittelbar nach der Zugabe der zu absorbierenden Flüssigkeit überproportional viel Flüssigkeit pro Zeiteinheit von den beschriebenen hochquellfähigen Polymeren aufgenommen. Dieses Verhalten ist eine typische Stoffeigenschaft vernetzter Polyacrylate.

Durch die mit der Absorption von Flüssigkeit verbundene Expansion der Polymerpartikel kommt es in dem Bereich des Absorptionkerns um die Eintrittsstelle der Körperflüssigkeit zum Verschließen von Zwischenräumen und Poren der SAP-Fluff-Matrix. Da der Flüssigkeitstransport durch Diffusion durch ein gequollenes Hydrogel um Größenordnungen langsamer verläuft als durch Strömung in Zwischenräumen, kommt es zu einer Abdichtung in diesem Bereich. Dieser Effekt wird in der Literatur häufig als sogenanntes „Gelblocking“ bezeichnet. Nachfolgende Mengen an Körperflüssigkeit können nicht mehr in das Absorbent Core eindringen und werden unkontrolliert über die Oberfläche des bereits oberflächlich gesättigten Bereiches bis zu dessen Rand transportiert.

Als Folge davon werden das Rücknäßverhalten und das Leckverhalten (Leakage) des Hygieneprodukts verschlechtert. Zudem sinkt die Speicherkapazität des Absorptionskerns, da tiefer im Absorbent Core eingebettete, hochsaugfähige Polymere durch die Quellung der Partikel an der Oberfläche nicht mehr von weiterer Körperflüssigkeit späterer Dosierungen erreicht werden und dadurch nicht zur Gesamtspeicherkapazität beitragen können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, hochquellfähige Polymere zur Verfügung zu stellen, deren Geschwindigkeit der Flüssigkeitsaufnahme in einem weiten Bereich kontrolliert eingestellt werden kann.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es außerdem, hochquellfähige Polymere zur Verfügung zu stellen, deren Flüssigkeitsaufnahme in einem weiten Bereich mit möglichst konstanter Geschwindigkeit verläuft.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es zusätzlich, hochquellfähige Polymere mit kontrollierter Absorptionsgeschwindigkeit und ausreichender Rieselfähigkeit zur Verfügung zu stellen, die in absorbierenden Hygieneartikeln eingesetzt werden können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es ferner, hochquellfähige Polymere zur Verfügung zu stellen, die durch eine kontrollierte Einstellung der Geschwindigkeit der Flüssigkeitsaufnahme das oben beschriebene ungünstige und damit nicht erwünschte Verhältnis zwischen Quellgeschwindigkeit des Superabsorbers und Verteilungsgeschwindigkeit der Körperflüssigkeit im Absorptionskern gegenüber wäßrigen Flüssigkeiten optimieren.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es weiterhin, daß die Gesamtspeicherkapazität der in dem betreffenden Hygieneartikel enthaltenen Menge an hochquellfähigem Polymeren besser genutzt werden kann.

Außerdem ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, daß die Flüssigkeitsverteilung im Absorptionskern weniger durch Gelblocking negativ beeinflusst wird.

Ferner ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von hochquellfähigen Polymeren mit kontrollierter Absorptionsgeschwindigkeit und ausreichender Rieselfähigkeit zur Verfügung zu stellen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß wäßrige Flüssigkeiten absorbierende, hochquellfähige Polymere, die aus monoethylenisch ungesättigten, Säuregruppen tragenden Monomeren und gegebenenfalls weiteren, damit copolymerisierbaren Monomeren sowie gegebenenfalls als Pfropfgrundlage geeigneten wasserlöslichen Polymeren und mehrfach ungesättigten, als Vernetzer fungierenden Monomeren aufgebaut sind, das oben beschriebene, gewünschte Quellverhalten, nämlich die kontrollierte, in ihrem Ausmaß steuerbare Verlangsamung des Absorptionsvorgangs, in Verbindung mit einer konstanten Quellgeschwindigkeit dadurch aufweisen, daß sie mit einem reaktiven, wasserunlöslichen hydrophoben Polymeren sowie einer weiteren reaktiven Komponente, die befähigt ist, mit Carboxil oder Carboxilationen unter Ausbildung von zusätzlichen Vernetzungsstellen an der Partikeloberfläche zu reagieren, beschichtet und bei einer bestimmten Temperatur getempert werden.

Es wurde außerdem gefunden, daß durch den gemeinsamen Einsatz von erfindungsgemäß einzusetzenden hydrophoben Polymeren zusammen mit einer weiteren reaktiven Komponente, die in der Lage ist, mit Carboxil- und Carboxilatgruppen zu reagieren und dadurch zu einer zusätzlichen Vernetzung an der Oberfläche der hochquellfähigen, hydrophilen Polymerpartikel führt, z. B. Ethylencarbonat oder mehrwertige Alkohole (Glycerin etc.), die Quellgeschwindigkeit in erheblich stärkerem Maße beeinflusst wird, als dies ohne Nachvernetzungsmittel der Fall ist. In der Regel werden für die Oberflächennachvernetzung Mengen von 0,1 Gew% bis 1 Gew% des Nachvernetzungsmittels und zwischen 0,005 und 2 % des erfindungsgemäßen hydrophoben Polymeren eingesetzt.

Dadurch können Produkte mit kontrollierter Aufnahmegeschwindigkeit gegenüber wäßrigen Flüssigkeiten hergestellt werden, deren Rieselfähigkeit in einem Bereich liegt, der eine maschinelle Verarbeitung zuläßt.



Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein hydrophiles, hochquellfähiges, pulverförmiges Polymerisat, dadurch gekennzeichnet, daß es mit einem reaktiven, wasserunlöslichen Polymeren beschichtet und bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines Nachvernetzungsmittels nachbehandelt ist, so daß infolge der beschriebenen Behandlung eine kontrollierte Verlangsamung der Aufnahmegeschwindigkeit gegenüber einem nicht mit reaktiven Siliconen behandelten Standardprodukt resultiert, ohne daß die Rieselfähigkeit des erfindungsgemäßen hochquellfähigen Polymeren mit kontrollierter Aufnahmegeschwindigkeit unter einen Schwellenwert von 8 g/s fällt.

Gegenstand der Erfindung sind daher wäßrige Flüssigkeit absorbierende quellbare Polymere, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie aufgebaut aus

- a) monoethylenisch ungesättigten Säuregruppen tragenden Monomeren,
- b) gegebenenfalls weiteren, damit copolymerisierbaren Monomeren und
- c) gegebenenfalls als Pfropfgrundlage geeigneten wasserlöslichen Polymeren und
- d) wenigstens zweifach ungesättigten, als Vernetzer fungierenden Monomeren, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymeren mit
- e) einem reaktiven, wasserunlöslichen hydrophoben Polymeren sowie
- f) einer weiteren reaktiven Komponente, die befähigt ist, mit Carboxylgruppen oder Carboxylatanionen unter Ausbildung von zusätzlichen Vernetzungsstellen an der Partikeloberfläche zu reagieren, beschichtet und getempert worden sind.

Die Komponenten a) bis d) sind in dem entsprechenden Polymeren in folgenden Mengen, bezogen auf die Komponente a), enthalten:

- a) 60 - 99,99 Gew.%, vorzugsweise 90 - 99,9 Gew.%
- b) 0,1 - 35 Gew.%, vorzugsweise 0,5 - 20 Gew.%
- c) 0 - 30 Gew.%, vorzugsweise 0 bis 20 Gew.%
- d) 0,01 - 3,0 Gew.%, vorzugsweise 0,05 bis 1,0 Gew.%

Die Mengenangaben beziehen sich auf die Masse an trockenem Polymer.

Die Beschichtung der hochquellfähigen Polymere mit dem erfindungsgemäß einzusetzenden hydrophoben Polymeren kann als reine Substanz erfolgen, das erfindungsgemäß einzusetzende hydrophobe Polymer kann aber auch als Lösung in einem geeigneten organischen Lösungsmittel, wie z. B. Chloroform, Toluol, Tetrahydrofuran etc. aufgetragen werden.

Geeignete chemisch oder physikalisch reaktive, wasserunlösliche, hydrophobe Polymere sind solche, die im Temperaturbereich bis zu 250 °C thermisch stabil sind und dabei wasserunlösli-

che, aber wasserdurchlässige Polymerfilme auf der Oberfläche der wäßrigen Flüssigkeiten absorbierenden, hochquellfähigen Polymeren bilden.

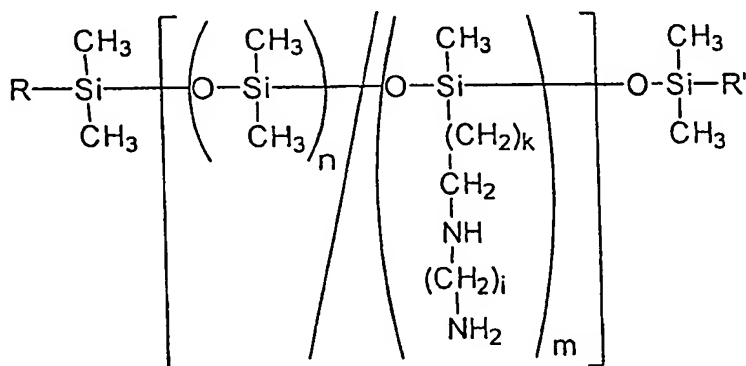
Geeignete reaktive, wasserunlösliche, hydrophobe Polymere sind außerdem solche, die Polymerfilme bilden, die im Temperaturbereich zwischen 0 °C und 250 °C nicht zum Verkleben neigen.

Schließlich sind geeignete Polymere insbesondere solche, die selbst funktionelle Gruppen aufweisen, die mit den Säuregruppen oder den Carboxilatgruppen der wäßrigen Flüssigkeiten absorbierenden, hochquellfähigen Polymeren physikalische und/oder chemische Wechselwirkungen eingehen und dadurch auf deren Oberfläche gut spreiten und dort auch bei Benetzung mit Wasser fixiert bleiben.

Geeignete hydrophobe Polymere sind Homo- und Copolymerisate von Polysiloxanen, die statistisch verteilte Monomereinheiten mit sekundären und zusätzlichen primären Aminogruppen besitzen, welche als funktionelle Gruppen eine Wechselwirkung mit Säuregruppen eingehen. Die Wechselwirkung kann in einer chemischen Bindung oder in einer elektrostatischen Wechselwirkung bestehen.

Bevorzugt erfindungsgemäß einzusetzende hydrophobe Polysiloxane sind Poly[dimethyl-co-aminoalkylmethyl-co-methyl(polyether)]siloxane und Poly[dimethyl-co-aminoalkylmethyl]siloxane gemäß Formel 1.

Formel 1:



$$n = 50 - 99$$

$$m = 1 - 50$$

$$k = 1 - 11$$

$$i = 1 - 12$$

R, R' = H, Alkyl, bevorzugt Methyl, Hydroxyalkyl, Aminoalkyl

bedeuten.

Bevorzugt sind außerdem Polydimethylsiloxane, Polydialkylsiloxane sowie Polyalkylarylsiloxane und Polydiarylsiloxane mit Aminogruppen an den terminalen Siloxaneinheiten der Polysiloxanhauptkette.

- Insbesondere bevorzugte erfindungsgemäß einzusetzende hydrophobe Polymere sind solche aminofunktionellen Polysiloxane, die durch Polyether-Seitenketten am Polysiloxanrückgrat eine verbesserte Emulgierbarkeit der Polymere in wäßrigen Medien aufweisen. Infolge der Modifikation des extrem hydrophoben Polysiloxans mit hydrophilen Polyetherseitenketten, wie z. B. Polyethylenoxid, werden diese Polysiloxane, abhängig vom Gehalt an Polyethylenoxid relativ zur Polysiloxanmenge, zu selbstemulgierenden Systemen, die dann gemeinsam mit dem Nachvernetzungsmittel in wäßrigen Emulsionen eingesetzt werden können.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden hydrophoben Polymere können linear oder verzweigt sein. Die Viskosität der Polymere kann zwischen 350 und 10000 mPas liegen. Der Einsatz von Mischungen verschiedener Polysiloxane ist möglich.

Durch die Verwendung der erfindungsgemäß einzusetzenden hydrophoben Polymeren in Verbindung mit einem zweiten Reagenz, das zu einer zusätzlichen Vernetzung an der Partikeloberfläche führt, z. B. Di- oder Polyole, Ethylencarbonat oder Bis- bzw. Polyepoxide, kann die Absorptionsgeschwindigkeit der hochquellfähigen vernetzten Polyacrylate bei geeigneten Versuchsbedingungen durch Variation der Menge des hydrophoben Polymeren gezielt variiert werden. Die Zeitabhängigkeit der Absorption ohne äußeren Druck kann vorteilhaft so eingestellt werden, daß 70 % der Absorptionskapazität des superabsorbierenden Polymeren nicht bereits nach 10 Minuten, sondern erst nach wenigstens dem 1,5-fachen dieser Zeit erreicht werden (siehe auch die Auswertung von Abbildung 1 bzw. Tabelle 1).

Tabelle 2 stellt die Zeit in Minuten dar, die Produkte gemäß der Erfindung (Beispiele 1 bis 8) und Vergleichsprodukte nach dem Stand der Technik (V1 bis V4) bis zur Erreichung einer 70%igen Absorptionskapazität benötigen, sowie den Zeitfaktor, um den sich, bezogen auf das Vergleichsprodukt V1 als konventioneller Superabsorber (Referenzsubstanz) diese Quellzeit verlängert.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden hydrophoben Polymere werden in Mengen zwischen 0,005 Gew% und 2 Gew % verwendet. Bevorzugt werden zwischen 0,01 Gew % und 1,5 Gew% und besonders bevorzugt zwischen 0,05 und 0,8 Gew% modifiziertes, funktionelles Polysiloxan eingesetzt.

Da Oberflächenbeschichtungen mit Polysiloxanen wie auch mit anderen Polymeren, wie z. B. Polyethylenoxid, Polyalkyl(meth)acrylaten oder Polyamiden die Rieselfähigkeit der hochquellfähigen Polymeren vermindern, können keine unbegrenzt hohen Mengenanteile als Beschichtung aufgebracht werden.

Vielmehr ist die Einsatzmenge des hydrophoben Polymeren nach oben hin durch die für die maschinelle Verarbeitbarkeit der absorbierenden Polymergranulate notwendige Rieselfähig-

keit begrenzt. Gewünscht ist eine möglichst gute Rieselfähigkeit der absorbierenden Polymeren. Produkte mit einer Rieselfähigkeit von weniger als 8 g/s (gemessen durch einen Trichter mit einer Weite von 10 mm am Auslauf) sind technisch nicht erwünscht.

Die Beschichtung kann mit einer einzelnen hydrophoben Substanz oder mit beliebigen Mischungen der beschriebenen hydrophoben Polymeren erfolgen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann das erfindungsgemäß einzusetzende reaktive hydrophobe Polymere in seiner protonierten Form, nach Neutralisation der Aminogruppen durch Mineralsäuren oder organische Säuren, in Wasser oder organischen Lösemiteln/Wasser-Gemischen emulgiert oder gelöst aufgetragen werden (Beispiel 8).

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen wäßrige Flüssigkeiten absorbierenden quellbaren Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß ein wäßrige Flüssigkeiten absorbierendes quellbares Polymer, aufgebaut aus

- a) monoethylenisch ungesättigten Säuregruppen tragenden Monomeren,
- b) gegebenenfalls weiteren, damit copolymerisierbaren Monomeren und
- c) gegebenenfalls als Pfropfgrundlage geeigneten wasserlöslichen Polymeren und
- d) wenigstens zweifach ungesättigten, als Vernetzer fungierenden Monomeren, in Pulverform mit wenigstens
- e) einem reaktiven, wasserunlöslichen hydrophoben Polymeren sowie
- f) wenigstens einer weiteren reaktiven Komponente, die befähigt ist, mit Carboxylgruppen oder Carboxylatanionen unter Ausbildung von zusätzlichen Vernetzungsstellen an der Partikeloberfläche zu reagieren, beschichtet und anschließend einer Wärmebehandlung im Temperaturbereich von 80 bis 230°C, bevorzugt 170 bis 200 °C unterworfen wird.

Als reaktive Komponente f), die befähigt ist, mit Carboxylgruppen oder Carboxylatanionen unter Ausbildung von zusätzlichen Vernetzungsstellen an der Partikeloberfläche zu reagieren, werden bevorzugt Di- oder Polyole, Bisepoxide, höhere Epoxide, Polyamine, Polyamidoamine oder zyklische Kohlensäureester eingesetzt, und zwar typischerweise in Mengen von 0,1 bis ca. 1 Gew.-%, bezogen auf das Polymere aus a) bis d). Derartige Oberflächenvernetzungsmittel können mit jeweils mindestens 2 Carboxylgruppen der Hydrogele des quellbaren Polymers aus a) bis d) unter kovalenter Vernetzung auf der Oberfläche der Granulatpartikel reagieren.

Zu diesem Zweck werden eine oder mehrere der genannten reaktiven Verbindungen in Wasser und/oder einem organischen Lösungsmittel gelöst und auf die Oberfläche des getrockneten, hydrophilen, hochquellfähigen Polymerisats aufgetragen. Geeignete Mischaggregate zum

Aufbringen des Nachvernetzungsmittels sind z.B. Patterson-Kelley-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödige-, Ruberg-, Schnecken-, Teller- und Wirbelschichtmischer, sowie kontinuierlich arbeitende senkrechte Mischer, in denen das Pulver mittels rotierender Messer in schneller Frequenz gemischt wird (Schugi-Mischer). Erfolgt die Herstellung der hochquellfähigen Polymeren nach dem Suspensionspolymerisationsverfahren, so kann die Zugabe des Nachvernetzungsmittels bereits in der Suspension erfolgen, d.h. vor der Isolierung des Polymeren.

Anschließend wird das Polymerisatpulver bei Temperaturen von 80 - 230 °C, vorzugsweise zwischen 170 bis 200 °C thermisch behandelt. Die Zeitdauer der Nacherhitzung ist durch den Punkt begrenzt, bei dem das gewünschte Eigenschaftsprofil des Superabsorbers durch Hitzeschädigung wieder zerstört wird.

Die Beschichtung des hochquellfähigen Polymeren mit einer mehrfach funktionellen, reaktiven Verbindung, die an der Oberfläche unter erhöhter Temperatur zu einer Erhöhung der Vernetzungsdichte und damit zu verbesserten Eigenschaften des hochquellfähigen Polymeren bei der Absorption unter Druck führt (z. B. Nachvernetzung mit Ethylencarbonat, Di- oder Polyolen, Bis- oder Polyepoxiden) kann vor (Beispiele 1-5, 7), gemeinsam mit (Beispiele 6 und 8) oder auch nach der Auftragung des Hydrophobiermittels auf das hochquellfähige Polymere erfolgen. Die für die Verbesserung der Absorptionseigenschaften unter Druck erforderliche Erhitzung bei der Nachvernetzung kann ebenfalls vor (Beispiel 7), nach oder gemeinsam mit (Beispiele 1-6, 8) dem Tempersschritt, der zur Fixierung der hydrophoben Polymeren führt, durchgeführt werden.

Erfolgt die Beschichtung der hochquellfähigen Polymere mit erfindungsgemäß einzusetzenden reaktiven hydrophoben Polymeren nach der o. g. thermischen Behandlung zur Verbesserung der Absorptionseigenschaften der Polymerisate unter Druck, schließt sich in der Regel ein zweiter Tempervorgang zur Fixierung des reaktiven hydrophoben Polymeren auf der Oberfläche des hochquellfähigen Polymerisats an.

Optional kann die Beschichtung des Superabsorberpulvers mit hydrophobem Polymeren auch gemeinsam mit dem Oberflächenvernetzungsmittel als wässrige Emulsion oder aber gleichzeitig durch getrennte Dosiereinrichtungen in einem Verfahrensschritt vor dem Nacherhitzungsschritt durchgeführt werden.

Eine mehrfache Wiederholung des Tempersschritts ist möglich. Geeignete Mischaggregate zur Mischung des hydrophoben reaktiven Polymeren mit dem hochquellfähigen hydrophilen Polymerisat sind u. a. die genannten Schneckenmischer, Schugi-Mischer u.a..

Insbesondere ist es möglich, das hydrophobe Polymere und die mehrfach funktionelle Verbindung nacheinander auf das pulverförmige hochquellfähige Polymere aufzutragen und die erforderliche Temperung zur Oberflächennachvernetzung und gleichzeitiger Hydrophobierung in einem einzigen Schritt durchzuführen (Beispiele 1-5).

In einer besonders bevorzugten Verfahrensform werden die mehrfach funktionelle Verbindung und das hydrophobe Polymere in seiner Salzform in Wasser gelöst bzw.

emulgiert und gemeinsam als saure Lösung auf das superabsorbierende Polymere aufgetragen (Beispiel 8).

Zur Temperung und Durchführung der eigentlichen Nachvernetzungsreaktion geeignet sind z. B. Bandtrockner, Heißlufttrockner oder Paddeltrockner.

- Das erfindungsgemäß einzusetzende Hydrophobiermittel kann in Substanz, als Lösung in einem geeigneten organischen Lösungsmittel wie z. B. Chloroform, Toluol, Tetrahydrofuran etc., oder in seiner protonierten Form, nach Neutralisation der Aminogruppen durch Mineralsäuren oder organische Säuren, in Wasser oder organischen Lösemitteln emulgiert oder gelöst aufgetragen werden.

Die erfindungsgemäßen hochquellfähigen Polymeren mit kontrollierter Absorptionsgeschwindigkeit können in Hygieneartikeln zur Absorption von Körperflüssigkeiten eingesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung ist somit ferner die Verwendung der erfindungsgemäßen hochquellfähigen Polymeren in Hygieneartikeln zu Absorption von Körperflüssigkeiten.

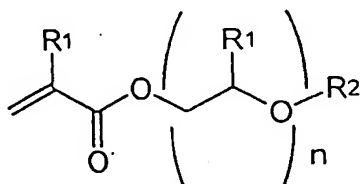
Erfindungsgemäß einzusetzende hydrophile, hochquellfähige, pulverförmige Polymerisate sind Homo- und Copolymerisate auf der Basis von ungesättigten Carbonsäuren und / oder deren Derivaten.

Beispiele für ungesättigte Carbonsäuren und -derivate sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure und Maleinsäure sowie deren Alkali-, Ammonium- und Aminsalze oder deren Amide wie (Meth)acrylamid, N - tert-Butyl(meth)acrylamid und N-Isopropyl(meth)acrylamid sowie Acrylnitril.

Die Verwendung weiterer Comonomere wie olefinisch ungesättigter Sulfonsäuren ist möglich. Als Beispiele seien erwähnt: Salze der 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Allyl- und Methallylsulfonsäure, insbesondere deren Alkali-, Ammonium und Aminsalze.

Die genannten Copolymerisate auf Basis ungesättigter Carbonsäuren und deren Derivate können als weitere Comonomere Polyglykolester ungesättigter Säuren enthalten, wie zum Beispiel Polyalkylenoxid(meth)acrylate der allgemeinen Formel 2:

Formel 2:



wobei

- $R^1$  = Wasserstoff oder Methyl,  
 $n$  = 2 bis 50 und  
 $R^2$  = Wasserstoff oder einen aliphatischen, araliphatischen oder cyclo aliphatischen ( $C_1$ - $C_{12}$ )-Rest, beispielsweise Methyl, Ethyl oder Butyl

bedeuten.

Die den erfindungsgemäßen Hydrogelen zugrunde liegenden hydrophilen, hochquellfähigen Polymerisate sind vernetzt, d. h. sie enthalten Comonomere mit mindestens zwei Doppelbindungen, die in das Polymernetzwerk einpolymerisiert sind.

Geeignete Vernetzer sind Ester ungesättigter Carbonsäuren von Polyolen, wie Ethylenglycol-diacrylat, Di-, Tri- oder Polyethylenglycoldiacrylat oder -methacrylat, Butandiol-diacrylat bzw. -methacrylat sowie Trimethylolpropantriacyrat bzw. -methacrylat, ethoxylierte Trimethylolpropantriacyrat- bzw. -methacrylat-derivate, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, ethoxylierte Pentaerythrittetra(meth)acrylat-derivate und Allylverbindungen wie (Meth)allyl-polyethylenglycol(meth)acrylat, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylammoniumchlorid, Triallylmethylammoniumchlorid sowie Methylenbisacryl- bzw. -methacrylamid. Diese Vernetzer werden üblicherweise einzeln oder in Kombination miteinander in Mengen von 0,05 % bis 1 % eingesetzt.

Die den erfindungsgemäßen Hydrogelen zugrunde liegenden hydrophilen, hochquellfähigen Polymerisate können durch bekannte Polymerisationsverfahren hergestellt werden. Vorwiegend wird die Polymerisation in wäßriger Lösung nach dem Verfahren der sogenannten Gelpolymerisation durchgeführt. Andere Verfahren, wie z. B. Suspensionspolymerisationsverfahren sind ebenfalls gebräuchlich.

Dabei wird eine Lösung der Monomeren, Vernetzer und gegebenenfalls von weiteren Additiven, wie z. B. Polyvinylalkohol oder Oligo- bzw. Polysaccharide wie z.B. Stärke oder modifizierte Stärke als geeignete Pflropfgrundlage, in Wasser hergestellt. Derartige Polymere und Verfahren zu ihrer Herstellung sind in der Literatur bekannt, z. B. beschreibt die US 4,076,663 die Verwendung von Stärke und die GB 1 490 128 Polyvinylalkohol und Stärke als Pflropfgrundlage.

Die Monomerlösung wird zu mindestens 25 Mol%, bevorzugt zu mindestens 50 Mol % und besonders bevorzugt zu 50 - 80 Mol% als Natrium, Kalium oder Ammoniumsalz neutralisiert.

Die Polymerisation wird üblicherweise durch wasserlösliche Radikalinitiatorsysteme bei Temperaturen  $< 15^\circ\text{C}$  gestartet. Als Radikalinitiatorsysteme sind sowohl Redoxsysteme wie Ascorbinsäure oder Natriumsulfit mit wasserlöslichen Peroxiden (z.B. Wasserstoffperoxid, tert. Butylhydroperoxid) als auch thermische Initiatoren wie z. B. Azobis(-2-amidinopropan)-dihydrochlorid oder Persulfate geeignet. Bevorzugt wird eine Kombination aus Redoxinitiatorsystem und thermischer Katalyse eingesetzt.

Nach dem Start verläuft die Polymerisation unter Ausnutzung des Trommsdorff-Norrish-Effekts praktisch bis zum quantitativen Umsatz. Die Reaktionsführung ist adiabatisch, das Reaktionsmedium kann Temperaturen von bis zu 120 °C erreichen und die Reaktion kann sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem Druck durchgeführt werden.

- Bevorzugt wird die Polymerisation in einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, durchgeführt.

Das entstehende Gel wird anschließend zerkleinert, getrocknet, gemahlen und auf die gewünschte Partikelgröße abgesiebt.

Zur Verbesserung der Absorption unter Druck können die so erhaltenen Polymerisate in Pulverform mit Oberflächenvernetzern umgesetzt werden, d. h. mit Verbindungen, die Gruppen enthalten, die jeweils mit mindestens zwei Carboxylgruppen der Hydrogele unter kovalenter Vernetzung auf der Oberfläche der Granulatpartikel reagieren können. Bevorzugt werden Di- oder Polyole, Bisepoxide, höhere Epoxide, Polyamine, Polyamidoamine oder cyclische Kohlen säureester eingesetzt, wie in den erwähnten Patenten beschrieben. Für die Oberflächennachvernetzung werden typischerweise Mengen von 0,1 bis ca. 1 Gew% eingesetzt.

## Testmethoden

### Retention

Die Retention wird nach der Teebeutelmethode bestimmt und als Mittelwert von drei Messungen angegeben. Ca. 200 mg Superabsorber werden in einen Teebeutel eingeschweißt und 30 Minuten lang in 0,9 %ige Kochsalzlösung getaucht. Anschließend wird der Teebeutel 10 Minuten lang zum Abtropfen aufgehängt. Danach wird der Teebeutel 5 min lang in einer Schleuder (23 cm Durchmesser, 1400 UpM) geschleudert und ausgewogen. Einen Teebeutel ohne Superabsorber läßt man als Blindwert mitlaufen. Die Retention wird berechnet nach der Formel:

$$Retention = \frac{Auswaage - Blindwert - Einwaage}{Einwaage} \text{ und in g/g angegeben.}$$

### Lösliche Anteile

Die löslichen Anteile werden wie in der US 4 654 039 beschrieben bestimmt, mit der Ausnahme daß als Testflüssigkeit nicht synthetischer Urin sondern 0,9 %ige Kochsalzlösung benutzt wird.



### Rieselfähigkeit

Die Durchflußgeschwindigkeit von superabsorbierenden Polymeren wird bestimmt, indem man eine repräsentative Probe von (A) = 100 g durch einen Fließtrichter (gem. DIN 53492 mit einem Neigungswinkel von 40° und einer Düse gemäß DIN 53492 mit 10 mm ± 0,1 mm Öffnung) in ein Gefäß mit ausreichendem Volumen fließen läßt. Die Öffnung an der Unterseite des Trichters muß zunächst geschlossen sein. Die Probe wird vorsichtig in den Trichter geschüttet. Das Gefäß wird unter die Öffnung des Trichters gestellt. Der Trichter darf nicht Stößen und Erschütterungen ausgesetzt werden. Nachdem die Öffnung freigegeben ist, wird die Zeit ( F ) gestoppt, die für den Durchfluß der Probe benötigt wird, auf 0,1 g/sec genau erfaßt und auf 1 g bezogen. Die Angabe der Durchflußgeschwindigkeit erfolgt in g/s und wird auf 0,1 g/s genau angegeben.

Wenn die Öffnung freigegeben ist und die Probe nicht fließt, wird diese Probe als *nicht-fließend* eingestuft.

$$\text{Durchflußgeschwindigkeit ( g / sec )} = \frac{A[g]}{F[s]}$$

### Zeitabhängige Absorption unter freier Quellung

500 mg ± 0,5 mg des Superabsorbers werden in einen Plexiglaszylinder mit 5 cm Durchmesser und einem Edelstahl-Siebboden mit einer Maschenweite von 43 µm eingewogen. Die genaue Einwaage des Superabsorbers (*Einwaage SAP*) und das Gewicht des Plexiglaszylinders mit SAP (*Bruttogewicht, trocken*) werden notiert. Der Plexiglaszylinder mit dem Superabsorber wird in einem Bad mit 0,9 Gew% iger Kochsalzlösung auf eine Glasfritte mit einem Durchmesser von 120 mm und der Porosität 0 gestellt, so daß sich der Siebboden mindestens 20 mm unterhalb der Oberfläche der Kochsalzlösung befindet. Dadurch wird sichergestellt, daß das hochquellfähige, vernetzte Polymere zu jedem Zeitpunkt der Messung von einem großen Überschuß an Kochsalzlösung umspült wird. Bei Erreichen des maximalen Quellvolumens des Superabsorbers im Plexiglaszylinder muß der Füllstand der Kochsalzlösung im Topf ausreichen, daß das absorbierende Gel nicht über die Oberfläche der Salzlösung hinausquillt.

Die Auswahl der Meßzeitpunkte ist beliebig, bevorzugt wurde der Zylinder nach jeweils 5, 10, 15, 30, 60 und 120 Minuten aus dem Bad entnommen. Eine Verlängerung der Quelldauer auf z. B. 4 oder 8 Stunden ist möglich. Der größte Teil der im Plexiglaszylinder enthaltenen, nicht absorbierten Kochsalzlösung läuft durch das Siebgewebe am Boden ab, der Rest der nicht gebundenen Flüssigkeit wird abgesaugt, indem der Plexiglaszylinder kurzzeitig auf eine Saugflasche mit aufgesetzter Gummidichtung (Ø = 6 cm) gesetzt wird, in der ein leichter Unterdruck herrscht, der durch eine Wasserstrahlpumpe erzeugt wird.

Flüssigkeitstropfen, die nach dem Absaugen der nicht gebundenen Kochsalzlösung noch an dem Plexiglaszylinder haften, werden durch Aufsetzen des Plexiglaszylinders auf saugfähiges Haushalts-Vliespapier entfernt.

Der derart behandelte Plexiglaszylinder mit dem gequollenen Superabsorber wird auf einer Analysenwaage auf zwei Dezimalen genau ausgewogen (*Bruttogewicht, gequollen*) und anschließend sofort wieder in das Bad mit der NaCl-Lösung zurückgestellt. Die Absorption nach freier Quellung wird berechnet gemäß der Formel

$$\text{Absorption (t)} = \frac{(\text{Bruttogewicht, gequollen (t)}) - (\text{Bruttogewicht, trocken})}{\text{Einwaage SAP}}$$

Die so erhaltenen Zahlenwerte können graphisch ausgewertet werden, indem die Absorption (t) gegen die Zeit t aufgetragen wird.

#### Fluff Combination Absorption Test (FCAT)

Bei dieser Testmethode erfolgt die Bestimmung der Quellgeschwindigkeit durch rechnerunterstützte Aufzeichnung der Absorption einer Superabsorber/ Zellstoffmischung unter einem Druck von 21 g/cm<sup>2</sup>.

Herstellung der Zellstoff-Absorber-Pads:

Auf der Analysenwaage werden  $2,0000 \pm 0,0005$  g Zellstoff eingewogen. Daraus werden z. B. zwei oder mehrere Zellstofflagen geformt. Eine Zellstofflage wird auf der Analysenwaage plaziert. Anschließend werden möglichst gleichmäßig z. B.  $0,2000 \pm 0,0005$  g Superabsorber auf die Zellstofflage gestreut. Die zweite Zellstofflage wird aufgelegt, so daß ein Sandwich Zellstoff/SAP/Zellstoff entsteht. Bei der Herstellung der Zellstoff-SAP Pads kann die SAP-Menge beliebig variiert werden. Der Superabsorber kann auch in mehreren Lagen eingestreut werden. Die eingesetzte Menge Superabsorber und die Anzahl der SAP-Lagen werden vermerkt. Bevorzugt wird mit einer Belegung von 60 %, d.h. 1,2 g SAP auf 2,0 g Zellstoff gearbeitet.

Für die Blindprobe wird ein Pad mit  $2,0000 \pm 0,0005$  g Fluff ohne Superabsorber hergestellt.

Testdurchführung:

Die Testapparatur ist in Abbildung 6 schematisch dargestellt.

Das Flüssigkeitsniveau des Röhrchens im Tropftrichter und das des Tisches der Testapparatur (Austritt der Flüssigkeit) soll übereinstimmen.

Das vorbereitete Pad wird so auf die Testapparatur gelegt, daß die Flüssigkeitsöffnung sich mittig unterhalb des Pads befindet. Der Prüfling wird mit einem Gewicht entsprechend 21 g/cm<sup>2</sup> belastet. Andere Belastungen sind möglich.

Zur Bestimmung der gesamten Flüssigkeitsaufnahme wird die Waage auf 0,00 g tariert. Die Messung der Absorptionskurve wird durch Öffnen der Hähne H1 und H2 und gleichzeitigem Start des an die Waage angeschlossenen Recorders begonnen. Der Recorder speichert automatisch das von der Waage W registrierte Gewicht. Während der Messung nimmt das Gewicht infolge der Absorption von Flüssigkeit ständig zu. Die Aufzeichnung der Blindwerte erfolgt auf gleiche Weise mit einem Zellstoffpad ( $2,0000 \pm 0,0005$  g) ohne Superabsorber. Die aufgenommene Flüssigkeitsmenge der Blindprobe wird ebenfalls automatisch registriert und die Meßwerte der Blindprobe von der des Zellstoff-SAP Pads subtrahiert. Dadurch wird das Absorptionsverhalten des reinen Superabsorbers erhalten. Durch Division dieser Zahlenwerte durch die Einwaage Superabsorber in Gramm kann die zeitabhängige Absorption des Superabsorbers pro Gramm Superabsorber berechnet werden.

Die so berechneten Zahlenwerte können graphisch durch Auftragung der Absorption gegen die Quelldauer dargestellt werden.

Herstellung eines Ausgangsmaterials für die Nachvernetzung und Hydrophobierung

#### **Polymer A**

Eine zu 70 mol % mit Natronlauge teilneutralisierte Lösung von Acrylsäure, Vernetzern (0,2 % Trimethylolpropan-triethoxylat-triacrylat sowie 0,3 %  $\alpha$ -Allyloxypolyethylenglycol-acrylat) und 2 % Methoxypolyethylenglycol-methacrylat in Wasser wird durch Zugabe von Initiatoren (15 ppm Ascorbinsäure, 100 ppm 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 100 ppm Wasserstoffperoxidlösung und 150 ppm Natriumperoxodisulfat) nach bekannten Verfahren polymerisiert.

Nach Beendigung der Polymerisation wird der gelartige Polymerblock zerkleinert und 120 min bei 150 °C getrocknet. Das Polymer wird anschließend gemahlen und auf die Kornfraktion 150 - 850  $\mu$ m abgesiebt.

Man erhält ein hochquellfähiges Polymeres mit einer Retention von 38 g/g in 0,9 %iger Kochsalzlösung. Das Polymer A enthält noch ca 5 % extrahierbare Anteile (gemessen nach 1 h).

In den nachfolgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen wurden folgende hydrophobe Polymere zur Oberflächenbehandlung des Ausgangsmaterials Polymer A verwendet:

Siliconoel NM 4266-750 (Handelsprodukt der HÜLS Silicone GmbH, Nünchritz)

Es handelt sich um ein statistisches Polysiloxancopolymeres gemäß Formel 1 mit  $n=99$  und  $m=1$ ,  $k=3$  und  $i=2$  mit einer Viskosität von ca. 750 mPa\*s.

Siliconoel NM 4266-1000 (Hüls Silicone GmbH, Nünchritz)

Es handelt sich um ein statistisches Polysiloxancopolymeres mit ca. 6 Mol% aminogruppenhaltigen Comonomereinheiten und einer Viskosität von ca. 1000 mPa\*s.

**Magnasoft HSSD** (Handelsprodukt von OSi Specialities)

Das Produkt ist ein aminomodifiziertes Polyethersilicon mit ca. 0,25 % Stickstoffgehalt und einer Viskosität von ca. 3700 mPa\*s.

**Siliconoel AP 500**

Das Produkt ist ein Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von ca. 500 mPa\*s ohne funktionelle Gruppen.

**Beispiel 1.**

150 g eines pulverförmigen Superabsorbers Polymer A werden in einem senkrecht stehenden Labormischer mit schnelllaufenden Messern vorgelegt und bei 1000 UpM zunächst mit 0,75 g Ethylencarbonat, gelöst in einem Gemisch von 3 g Wasser und 6 g Aceton versetzt. Anschließend werden 0,15 g Siliconöl NM 4266-750 bei 1000 UpM aufgetragen. Das so behandelte Produkt wird 30 Minuten bei 190 °C im Umluftofen getempert. Die Ergebnisse sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

**Beispiel 2.**

150 g eines pulverförmigen Superabsorbers Polymer A werden in einem senkrecht stehenden Labormischer mit schnelllaufenden Messern vorgelegt und bei 1000 UpM zunächst mit 0,75 g Ethylencarbonat, gelöst in einem Gemisch von 3 g Wasser und 6 g Aceton versetzt. Anschließend werden 0,3 g Siliconöl NM 4266-750 (Handelsprodukt von HÜLS Silicone GmbH, Nünchritz) bei 1000 UpM aufgetragen. Das so behandelte Produkt wird 30 Minuten bei 190 °C im Umluftofen getempert. Die Ergebnisse sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

**Beispiel 3.**

150 g eines pulverförmigen Superabsorbers Polymer A werden in einem senkrecht stehenden Labormischer mit schnelllaufenden Messern vorgelegt und bei 1000 UpM zunächst mit 0,75 g Triethanolamin, gelöst in einem Gemisch von 3 g Wasser und 6 g Aceton versetzt. Anschließend werden 1,2 g Siliconöl NM 4266-750 (Handelsprodukt von HÜLS Silicone GmbH, Nünchritz) bei 1000 UpM aufgetragen. Das so behandelte Produkt wird 30 Minuten bei 190 °C im Umluftofen getempert. Die Ergebnisse sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

**Beispiel 4.**

150 g eines pulverförmigen Superabsorbers Polymer A werden in einem senkrecht stehenden Labormischer mit schnelllaufenden Messern vorgelegt und bei 1000 UpM zunächst mit 0,75 g Ethylencarbonat, gelöst in einem Gemisch von 3 g Wasser und 6 g Aceton versetzt. Anschließend werden 1,2 g Siliconöl NM 4266-750 (Handelsprodukt von HÜLS Silicone GmbH, Nünchritz) bei 1000 UpM aufgetragen. Das so behandelte Produkt wird 30 Minuten bei 190 °C im Umluftofen getempert. Die Ergebnisse sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

**Beispiel 5.**

150 g eines pulverförmigen Superabsorbers Polymer A werden in einem senkrecht stehenden Labormischer mit schnelllaufenden Messern vorgelegt und bei 1000 UpM zunächst mit 0,75 g Ethylencarbonat, gelöst in einem Gemisch von 3 g Wasser und 6 g Aceton versetzt. Anschließend werden 2,25 g Siliconöl NM 4266-750 (Handelsprodukt von HÜLS Silicone GmbH, Nünchritz) bei 1000 UpM aufgetragen. Das so behandelte Produkt wird 30 Minuten bei 190 °C im Umluftofen getempert. Die Ergebnisse sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

**Beispiel 6.**

150 g eines pulverförmigen Superabsorbers Polymer A werden in einem senkrecht stehenden Labormischer mit schnelllaufenden Messern vorgelegt und bei 1000 UpM mit einer Emulsion, bestehend aus 0,75 g Ethylencarbonat, 2,25 g Wasser und 0,3 g Siliconöl Magnasoft HSSD (Handelsprodukt von OSi, Düsseldorf) bei 1000 UpM beschichtet. Das so behandelte Produkt wird 30 Minuten bei 190 °C im Umluftofen getempert. Die Ergebnisse sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

**Beispiel 7.**

150 g eines pulverförmigen Superabsorbers nach Vergleichsbeispiel V1 werden in einem senkrecht stehenden Labormischer mit schnelllaufenden Messern vorgelegt und bei 1000 UpM mit 0,3 g Siliconöl NM 4266-750 (Produkt der Hüls Silicone GmbH, Nünchritz) behandelt. Das so hergestellte Produkt wird 30 Minuten bei 190 °C im Umluftofen getempert. Die Ergebnisse sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

**Beispiel 8.**

150 g eines pulverförmigen Superabsorbers Polymer A werden in einem senkrecht stehenden Labormischer mit schnelllaufenden Messern vorgelegt und bei 1000 UpM mit 0,75 g Ethylencarbonat, gelöst in einer klaren, transparenten Emulsion, bestehend aus 2,25 g Wasser, 0,15 g Essigsäure (60 %ig), 0,3 g Siliconöl NM 4266-1000 (Produkt der Hüls Silicone GmbH,

Nüchritz) und 6 g Aceton versetzt. Das so behandelte Produkt wird 30 Minuten bei 190 °C im Umluftofen getempert. Die Ergebnisse sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

#### **Beispiel 9.**

Auf der Analysenwaage werden  $2,0000 \pm 0,0005$  g Zellstoff eingewogen. Daraus werden drei Zellstofflagen geformt. Eine Zellstofflage wird auf der Analysenwaage plziert. Anschließend werden möglichst gleichmäßig  $0,6000 \pm 0,0005$  g Superabsorber gemäß Beispiel 1 auf die Zellstofflage gestreut. Die zweite Zellstofflage wird aufgelegt, so daß ein Sandwich Zellstoff/SAP/Zellstoff entsteht. Darauf werden erneut  $0,600 \text{ g} \pm 0,0005$  g Superabsorber gemäß Beispiel 1 möglichst gleichmäßig aufgestreut. Darauf wird die dritte Zellstofflage plziert. Die eingesetzte Menge Superabsorber und die Anzahl der SAP-Lagen werden vermerkt.

Das so hergestellte Pad wird anschließend in der FCAT Testapparatur untersucht. Für die Blindprobe wird ein Pad mit  $2,0000 \pm 0,0005$  g Fluff ohne Superabsorber hergestellt. Das Ergebnis in Form der aufgezeichneten Kurve ist der Abbildung 5 zu entnehmen.

#### **Beispiel 10.**

Es wird ein Superabsorber - Zellstoff - Pad gemäß der Ausführung von Beispiel 9 hergestellt, jedoch unter Verwendung des Superabsorbers aus Beispiel 2.

Das Pad wird anschließend in der FCAT Testapparatur untersucht.

Für die Blindprobe wird ein Pad mit  $2,0000 \pm 0,0005$  g Fluff ohne Superabsorber hergestellt. Das Ergebnis in Form der aufgezeichneten Kurve ist der Abbildung 5 zu entnehmen.

#### **Beispiel 11.**

Es wird ein Superabsorber - Zellstoff - Pad gemäß der Ausführung von Beispiel 9 hergestellt, jedoch unter Verwendung des Superabsorbers aus Beispiel 5.

Das Pad wird anschließend in der FCAT Testapparatur untersucht.

Für die Blindprobe wird ein Pad mit  $2,0000 \pm 0,0005$  g Fluff ohne Superabsorber hergestellt. Das Ergebnis in Form der aufgezeichneten Kurve ist der Abbildung 5 zu entnehmen.

#### **Beispiel 12.**

Es wird ein Superabsorber - Zellstoff - Pad gemäß der Ausführung von Beispiel 9 hergestellt, jedoch unter Verwendung des Superabsorbers aus Beispiel 6.

Das Pad wird anschließend in der FCAT Testapparatur untersucht.

Für die Blindprobe wird ein Pad mit  $2,0000 \pm 0,0005$  g Fluff ohne Superabsorber hergestellt. Das Ergebnis in Form der aufgezeichneten Kurve ist der Abbildung 5 zu entnehmen.

#### **Vergleichsbeispiel 1**

150 g eines pulverförmigen Superabsorbers Polymer A werden in einem senkrecht stehenden Labormischer mit schnelllaufenden Messern vorgelegt und bei 1000 UpM zunächst mit 0,75 g Ethylencarbonat, gelöst in einem Gemisch von 3 g Wasser und 6 g Aceton versetzt. Dann wird das so behandelte Produkt 30 Minuten bei 190 °C im Umluftofen erhitzt. Die Ergebnisse sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

#### **Vergleichsbeispiel 2**

150 g eines pulverförmigen Superabsorbers Polymer A werden in einem senkrecht stehenden Labormischer mit schnelllaufenden Messern vorgelegt und bei 1000 UpM zunächst mit 0,75 g Ethylencarbonat, gelöst in einem Gemisch von 3 g Wasser und 6 g Aceton versetzt. Anschließend werden 1,8 g Siliconöl Siliconöl AP 500 (Wacker GmbH) bei 1000 UpM aufgetragen. Danach wird das so behandelte Produkt 30 Minuten bei 190 °C im Umluftofen getempert. Die Ergebnisse sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

#### **Vergleichsbeispiel 3**

150 g des pulverförmigen Superabsorbers aus Vergleichsbeispiel 1 werden in einem senkrecht stehenden Labormischer mit schnelllaufenden Messern bei 1000 UpM mit 1,2 g Siliconöl NM 4266-750 beschichtet. Die Quelleigenschaften des so behandelten Produkts werden ohne weiteres Erhitzen bestimmt. Die Ergebnisse sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

#### **Vergleichsbeispiel 4**

150 g des pulverförmigen Superabsorbers Polymer A werden in einem senkrecht stehenden Labormischer mit schnelllaufenden Messern bei 1000 UpM mit 1,2 g Siliconöl NM 4266-750 beschichtet. Dann wird das so behandelte Produkt 30 Minuten bei 190 °C im Umluftofen erhitzt. Die Ergebnisse sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

### Vergleichsbeispiel 5

Es wird ein Superabsorber - Zellstoff - Pad gemäß der Ausführung von Beispiel 9 hergestellt, jedoch unter Verwendung des Superabsorbers aus Vergleichsbeispiel 1.

Das Pad wird anschließend in der FCAT Testapparatur untersucht.

Für die Blindprobe wird ein Pad mit  $2,0000 \pm 0,0005$  g Fluff ohne Superabsorber hergestellt.

Das Ergebnis in Form der aufgezeichneten Kurve ist der Abbildung 5 zu entnehmen.

### Vergleichsbeispiel 6

Es wird ein Superabsorber - Zellstoff - Pad gemäß der Ausführung von Beispiel 9 hergestellt, jedoch unter Verwendung des Superabsorbers aus Vergleichsbeispiel 2.

Das Pad wird anschließend in der FCAT Testapparatur untersucht.

Für die Blindprobe wird ein Pad mit  $2,0000 \pm 0,0005$  g Fluff ohne Superabsorber hergestellt.

Das Ergebnis in Form der aufgezeichneten Kurve ist der Abbildung 5 zu entnehmen.

In Abbildung 1 ist die Abhängigkeit des Quellverhaltens von der Menge des erfindungsgemäß einzusetzenden funktionellen Siliconöls dargestellt. Aufgetragen ist die Absorption der Produkte unter den Bedingungen freier Quellung (großer Überschuß von Lösungsmittel, drucklose Quellung) gegen die Quelldauer.

Die Produkte 1, 2, 4 und 5 wurden mit unterschiedlichen Mengen erfindungsgemäß einzusetzender funktioneller Siliconöle behandelt. Die Quellgeschwindigkeit der Produkte ist deutlich abhängig von der prozentualen Menge des hydrophoben Polymeren. Durch die Menge des hydrophoben Polymeren ist daher die Aufnahmegeschwindigkeit der hochquellfähigen Polymere direkt steuerbar.

Das Produkt V4 zeigt ein Absorptionsverhalten, wie es etwa dem Produkt gemäß Beispiel 1 entspricht (Abbildung 2). Produkt 1 wurde mit nur 0,1 Gew%, d.h. mit einem Achtel der bei V4 eingesetzte Menge erfindungsgemäß einzusetzenden funktionellen Siliconöls hergestellt und besitzt dadurch eine deutlich bessere Rieselfähigkeit als Produkt V4 (Produkt 1: 11,5 g/s, V4 : 7,7 g/s, siehe auch Tabelle 1). Die Rieselfähigkeit des Produkts 1 entspricht damit nahezu der optimalen Rieselfähigkeit des unbeschichteten Referenzprodukts V1 (12 g/s)

Vergleichsbeispiel V4 zeigt, daß auch ohne den Einsatz einer reaktiven Komponente, die zur zusätzlichen Vernetzung der Polymerpartikel an der Oberfläche führt (sogen. Nachvernetzungsmittel) eine gewisse Beeinflussung der Absorptionsgeschwindigkeit auftritt. Dieser Einfluß ist jedoch vergleichsweise gering. Infolge der dann notwendigen erheblich größeren Mengen, z. B. an Siliconöl besitzen derart hergestellte Produkte, deren Absorptionsgeschwindigkeit in dem bevorzugten Bereich liegt, eine nicht erwünschte mangelhafte Rieselfähigkeit.

Die Abbildung 3 zeigt, daß bei Verwendung eines hydrophoben Polymeren ohne funktionelle Gruppen (Vergleichsbeispiel V2: Polydimethylsiloxan) unter den für die Herstellung von erfindungsgemäßen hochquellfähigen Polymeren mit kontrollierter



Absorptionsgeschwindigkeit erforderlichen Bedingungen keine wesentliche Abweichung vom Quellverhalten eines nicht mit hydrophoben Polymeren beschichteten hochquellfähigen Polymeren (Beispiel V1) erreicht wird. Auch dieses Verhalten wird als Hinweis darauf gewertet, daß das hydrophobe Polymere an der Oberfläche der hochquellfähigen Polymerpartikel über funktionelle Gruppen fixiert sein muß.

In Abbildung 4 ist der Unterschied des Quellverhaltens zweier Produkte mit gleicher Menge des erfindungsgemäß einzusetzenden funktionellen Siliconöls dargestellt, wobei das Produkt aus Beispiel 4 bei 190 ° C getempert wurde, während das Produkt aus Vergleichsbeispiel V3 nicht erhitzt wurde.

Vergleichsbeispiel V1 ist das ohne erfindungsgemäß einzusetzendes funktionelles Siliconöl hergestellte, oberflächennachvernetzte hochquellfähige Polymere.

Die beiden Vergleichsprodukte V1 und V3 zeigen ein übereinstimmendes Absorptionsverhalten, während das Produkt aus Beispiel 4 infolge der Erhitzung eine deutlich flachere Absorptionskurve aufweist. Ohne den Gültigkeitsbereich der vorliegenden Erfindung einschränken zu wollen, wird angenommen, daß zur Generierung von Produkten mit dem gewünschten Absorptionsverhalten bei akzeptabler Rieselfähigkeit ( $\geq 8$  g/s) eine Fixierung der erfindungsgemäß einzusetzenden funktionellen Siliconöle an der Oberfläche der hydrophilen, hochquellfähigen Polymerpartikel erfolgen muß, die durch den Temperschnitt erreicht wird.

Die Eigenschaft der kontrollierten Verlangsamung der Aufnahmegeschwindigkeit bleibt auch dann erhalten, wenn die Superabsorberpartikel von einander separiert und in einem Baumwollpad fixiert vorliegen. Die Veränderung des Quellverhaltens durch die hydrophobe Beschichtung mit erfindungsgemäßen Polymeren ist somit eine Eigenschaft des Einzelpartikels und wird nicht durch Agglomeration von einzelnen Partikeln zu einem hydrophoben Agglomerat mit verringerter Oberfläche hervorgerufen.

Als Experiment zur Überprüfung der Quellgeschwindigkeit voneinander separierter Partikel ist der Fluff Combination Absorption Test geeignet. Bei diesem Test wird ein Pad, bestehend aus hochquellfähigen Polymeren und Baumwoll-Fluff hergestellt und mit einem Druck belastet. Der Druck kann zwischen 7 g/cm<sup>2</sup> und 70 g/cm<sup>2</sup> variiert werden. Auch höhere Drucke sind möglich. Anschließend wird von unten drucklos die Zufuhr von Prüflösung erlaubt. Bei dem Test wirken die Kapillarkräfte des Baumwoll-fluffs benetzend auf die einzelnen Partikel. Die Flüssigkeitsaufnahme über die Zeit wird notiert und in eine Absorptionskurve umgerechnet (siehe Abb. 5). Der Vergleich der Absorptionskurven von V5 (mit Superabsorber V1 ohne Hydrophobierung), V6 (mit Superabsorber V2, hydrophobiert mit einem nicht reaktiven, reinen Polydimethylsiloxan) und den erfindungsgemäßen Produkten gemäß Beispiele 9 - 12 (enthaltend die Superabsorber 1,2,5 und 6) zeigt die Verlangsamung der Aufnahmegeschwindigkeit der hochquellfähigen Polymere mit Aminosiliconbeschichtung sehr deutlich.

Diese Eigenschaft der kontrollierten Verlangsamung der Aufnahmegeschwindigkeit ist konträr zu der in der EP-A 705 643 beschriebenen Produkteigenschaft einer Verbesserung der Absorption unter Druck mit einer guten „initial absorbency“.

Die in EP-A 705 643 verwendeten Beispiele 2 bis 5 zeigen, daß die Absorption der superabsorbierenden Polymere, die mit Siliconöl mit funktionellen Amino- oder Epoxygruppen behandelt wurden, sowohl vor als auch nach Temperung der Materialien nach 10 Minuten höher liegt und die Absorptionsgeschwindigkeit damit größer ist als bei nicht oberflächenbehandeltem Material gemäß den Vergleichsbeispielen 1 bis 8. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist jedoch das Gegenteil einer Verbesserung der Absorption kurz nach Beginn der Quellung. Der Vorteil der erfindungsgemäßen hochquellfähigen Polymeren ist vielmehr, daß aufgrund der Verlangsamung der Quellung der Superabsorber eine deutliche Verbesserung der Flüssigkeitsverteilung innerhalb des Absorptionskerns eines Hygieneartikels erreicht wird.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Bezeichnung	ADDITIV		Zeit [min]							Riesel- fähigkeit g/s
		Menge [Gew.% b. SAP]		0	5	10	15	30	60	120	
1	NM 4266-750	0,1		0	9	18,5	25,5	34,5	39,5	41	11,5
2	NM 4266-750	0,1		0%	22%	45%	62%	84%	96%	100%	
		0,2		0	6	14	20,5	33,5	42,5	45	10,5
3	NM 4266-750	0,2		0%	13%	31%	46%	74%	94%	100%	
		0,8		0	5	10	16	27	35	37,5	8
4	NM 4266-750	0,8		0%	13%	27%	43%	72%	93%	100%	
		0,8		0,0	3,0	6,0	8,5	16,0	31,0	39,0	8
5	NM 4266-750	0,8		0%	8%	15%	22%	41%	79%	100%	
		1,5		0	2	4	6	12,5	28,5	38	5,5
6	Magnasoft HSSD	1,5		0%	5%	11%	16%	33%	75%	100%	
		0,2		0	11	21	27	34,5	38	39	12
7	NM 4266-750	0,2		0%	28%	54%	69%	88%	97%	100%	
		0,2		0	8	16,5	20,5	29	35	37	12,1
8	NM 4266-1000	0,2		0%	22%	45%	55%	78%	95%	100%	
		0,2		0	6,5	14,5	20,5	30	34,5	36,5	12,4
V1	ohne	0		0%	18%	40%	56%	82%	95%	100%	
		0		0	19,5	29,5	34	39,5	42	42,5	12
V2	Siliconöl AP 500	0		0%	46%	69%	80%	93%	99%	100%	
		1,2		0	16,5	26	30,5	36	39	39,5	6,5
V3	NM 4266-750	1,2		0%	42%	66%	77%	91%	99%	100%	
		0,8		0	18,5	26,5	31,5	37,5	40,8	42	8
V4	NM 4266-750	0,8		0%	44%	63%	75%	89%	97%	100%	
		0,8		0,0	12	20	28	39	44	45	7,7
		0,8		0%	27%	44%	62%	87%	98%	100%	

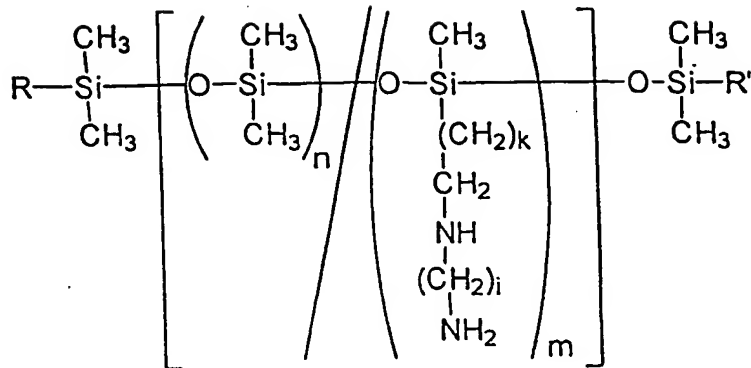
Angaben der Absorption in g/g bzw %

Tabelle 2:

Beispiel	Zeit [min]	Zeitfaktor
1	20	2
2	27	2,7
3	29	2,9
4	52	5,2
5	56	5,6
6	15,5	1,55
7	24,5	2,45
8	22,5	2,25
V1	10	1
V2	12	1,2
V3	13	1,3
V4	19,5	1,95

## Patentansprüche

1. Wäßrige Flüssigkeiten absorbierende quellbare Polymere, aufgebaut aus
  - a) monoethylenisch ungesättigte Säuregruppen tragenden Monomeren,
  - b) gegebenenfalls weiteren, damit copolymerisierbaren Monomeren und
  - c) gegebenenfalls als Pfropfgrundlage geeigneten wasserlöslichen Polymeren und
  - d) wenigstens zweifach ungesättigten, als Vernetzer fungierenden Monomeren,dadurch gekennzeichnet, daß die Polymeren mit
  - e) einem reaktiven, wasserunlöslichen hydrophoben Polymeren sowie
  - f) einer weiteren reaktiven Komponente, die befähigt ist, mit Carboxylgruppen oder Carboxylatanionen unter Ausbildung von zusätzlichen Vernetzungsstellen an der Partikeloberfläche zu reagieren,beschichtet und getempert worden sind.
2. Polymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bestandteil e) chemisch oder physikalisch reaktive Polymere enthalten, die im Temperaturbereich bis zu 250°C unter Bildung von wasserunlöslichen, aber wasserdurchlässigen Polymerfilmen auf der Oberfläche der wäßrigen Flüssigkeiten absorbierenden, quellfähigen Polymeren thermisch stabil sind.
3. Polymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bestandteil e) Polymere enthalten, die selbst funktionelle Gruppen aufweisen, welche mit den Säuregruppen oder den Carboxylatgruppen der wäßrigen Flüssigkeiten absorbierenden, quellfähigen Polymeren physikalische und/oder chemische Wechselwirkungen eingehen.
4. Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bestandteil e) Homo- und/oder Copolymerisate von Polysiloxanen enthalten, die statistisch verteilte Monomereinheiten mit Aminogruppen besitzen, die Wechselwirkung in Form einer chemischen Bindung oder in Form einer elektrostatischen Wechselwirkung eingehen können.
5. Polymere nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bestandteile e) Polysiloxane der allgemeinen Formel 1



enthalten, worin

$n = 50$  bis  $99$

$m = 1$  bis  $50$

$k = 1$  bis  $11$

$i = 1$  bis  $12$

$R = \text{H}$ , Alkyl, vorzugsweise Methyl, Hydroxyalkyl, Aminoalkyl

$R' = \text{H}$ , Alkyl, vorzugsweise Methyl, Hydroxyalkyl, Aminoalkyl

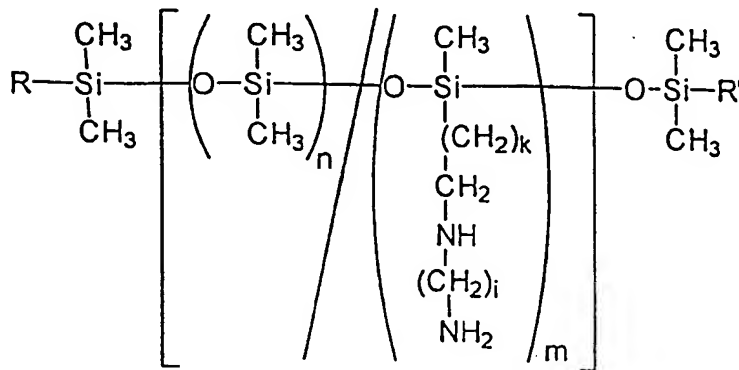
bedeuten.

6. Polymere nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bestandteile e) Polydimethylsiloxane, Polydialkylsiloxane, Polyalkylarylsiloxane oder Polydiarylsiloxane mit Aminogruppen an den terminalen Monomereinheiten der Polysiloxanhauptkette oder aminofunktionelle Polysiloxane mit Polyether-Seitenketten an der Polysiloxanhauptkette enthalten.
7. Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie die hydrophoben Polymeren e) in Mengen von 0,005 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Polymer aus a) bis d), bevorzugt in Mengen 0,01 bis 1,5 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,05 bis 0,8 Gew.-% enthalten.
8. Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente f) Ethylencarbonat und/oder mehrwertige Alkohole enthalten.
9. Polymere nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Komponente f) in Mengen von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Polymer aus a) bis d) enthalten.

10. Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperung in einem Temperaturbereich von 80 bis 230 °C, bevorzugt 170 bis 200 °C liegt.
11. Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 10, gekennzeichnet durch eine Rieselfähigkeit von größer gleich 8 g/s, gemessen nach DIN 53492.
12. Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß 70 % der Absorptionskapazität des superabsorbierenden Polymeren ohne Druck nicht bereits nach 10 Minuten, sondern erst nach dem wenigstens 1,5-fachen dieser Quellzeit erreicht werden.
13. Verfahren zur Herstellung von wäßrige Flüssigkeiten absorbierenden quellbaren Polymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß ein wäßrige Flüssigkeiten absorbierendes quellbares Polymer, aufgebaut aus
  - a) monoethylenisch ungesättigte Säuregruppen tragenden Monomeren,
  - b) gegebenenfalls weiteren, damit copolymerisierbaren Monomeren und
  - c) gegebenenfalls als Pfropfgrundlage geeigneten wasserlöslichen Polymeren und
  - d) wenigstens zweifach ungesättigten, als Vernetzer fungierenden Monomeren, in Pulverform mit wenigstens
  - e) einem reaktiven, wasserunlöslichen hydrophoben Polymeren sowie
  - f) wenigstens einer weiteren reaktiven Komponente, die befähigt ist, mit Carboxylgruppen oder Carboxylatanionen unter Ausbildung von zusätzlichen Vernetzungsstellen an der Partikeloberfläche zu reagieren,beschichtet und anschließend einer Wärmebehandlung im Temperaturbereich von 80 bis 230 °C, bevorzugt 170 bis 200 °C unterworfen wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß zur Beschichtung der quellbaren, aus a) bis d) aufgebauten Polymeren wasserunlösliche hydrophobe Polymere e) verwendet werden, die im Temperaturbereich bis zu 250 °C thermisch stabil sind und auf der Oberfläche der quellbaren Polymeren wasserunlösliche, jedoch wasserdurchlässige Polymerfilme bilden.
15. Verfahren nach den Ansprüchen 13 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß zur Beschichtung der quellbaren, aus a) bis d) aufgebauten Polymeren hydrophobe Polymere e) mit funktionellen Gruppen verwendet werden, die mit den Säuregruppen oder den Carboxy-

latgruppen des quellbaren aus a) bis d) aufgebauten Polymeren physikalische und/oder chemische Wechselwirkungen eingehen können.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß zur Beschichtung als hydrophobe Polymere Polysiloxane der allgemeinen Formel 1



worin

$n = 50$  bis  $99$

$m = 1$  bis  $50$

$k = 1$  bis  $11$

$i = 1$  bis  $12$

$\text{R}, = \text{H}, \text{Alkyl}, \text{bevorzugt Methyl, Hydroxyalkyl, Aminoalkyl}$

$\text{R}' = \text{H}, \text{Alkyl}, \text{bevorzugt Methyl, Hydroxyalkyl, Aminoalkyl}$

bedeuten, verwendet werden.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß als hydrophobe Polymere aminofunktionelle Polysiloxane verwendet werden, die Polyether-Seitenketten an der Polysiloxan-Hauptkette enthalten.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß zur Beschichtung als hydrophobe Polymere e) Polydimethylsiloxane, Polydialkylsiloxane, Polyalkylarylsiloxane und/oder Polydiarylsiloxane verwendet werden, die Aminogruppen an den terminalen Monomereinheiten der Polysiloxanhauptkette enthalten.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophoben Polymeren e) in Mengen von 0,005 bis 2 Gew.-%, bevorzugt von 0,01 bis 1,5 Gew.-%, und besonders bevorzugt von 0,05 bis 0,8 Gew.-%, bezogen auf das aus a) bis d) aufgebaute quellbare Polymer eingesetzt werden.



20. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das reaktive, wasserunlösliche hydrophobe Polymer e) in seiner protonierten Form verwendet wird.
- 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophobe Polymer e) in seiner protonierten Form zusammen mit der mehrfach funktionellen Verbindung f) in Wasser gelöst bzw. emulgiert auf das quellbare Polymer aus a) bis d) aufgetragen wird.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung des quellfähigen Polymeren, aufgebaut aus a) bis d) mit der mehrfach funktionellen reaktiven Verbindung f) vor, gleichzeitig mit oder nach der Beschichtung mit dem hydrophoben, reaktiven Polymeren e) vorgenommen wird.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß bei separater Beschichtung des quellfähigen Polymeren aus a) bis d) mit reaktivem hydrophobem Polymeren e) und mehrfachfunktioneller Verbindung f) sich an jedem Beschichtungsschritt ein Tempervorgang anschließt.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, daß bei gleichzeitigem Beschichten des quellbaren Polymeren aus a) bis d) mit hydrophobem Polymeren e) und mehrfachfunktioneller Verbindung f) nur eine anschließende Wärmebehandlung vorgenommen wird.
25. Verwendung der Polymere nach Ansprüchen 1 bis 12 in Hygieneartikeln zur Absorption von Körperflüssigkeiten.

Abbildung 1

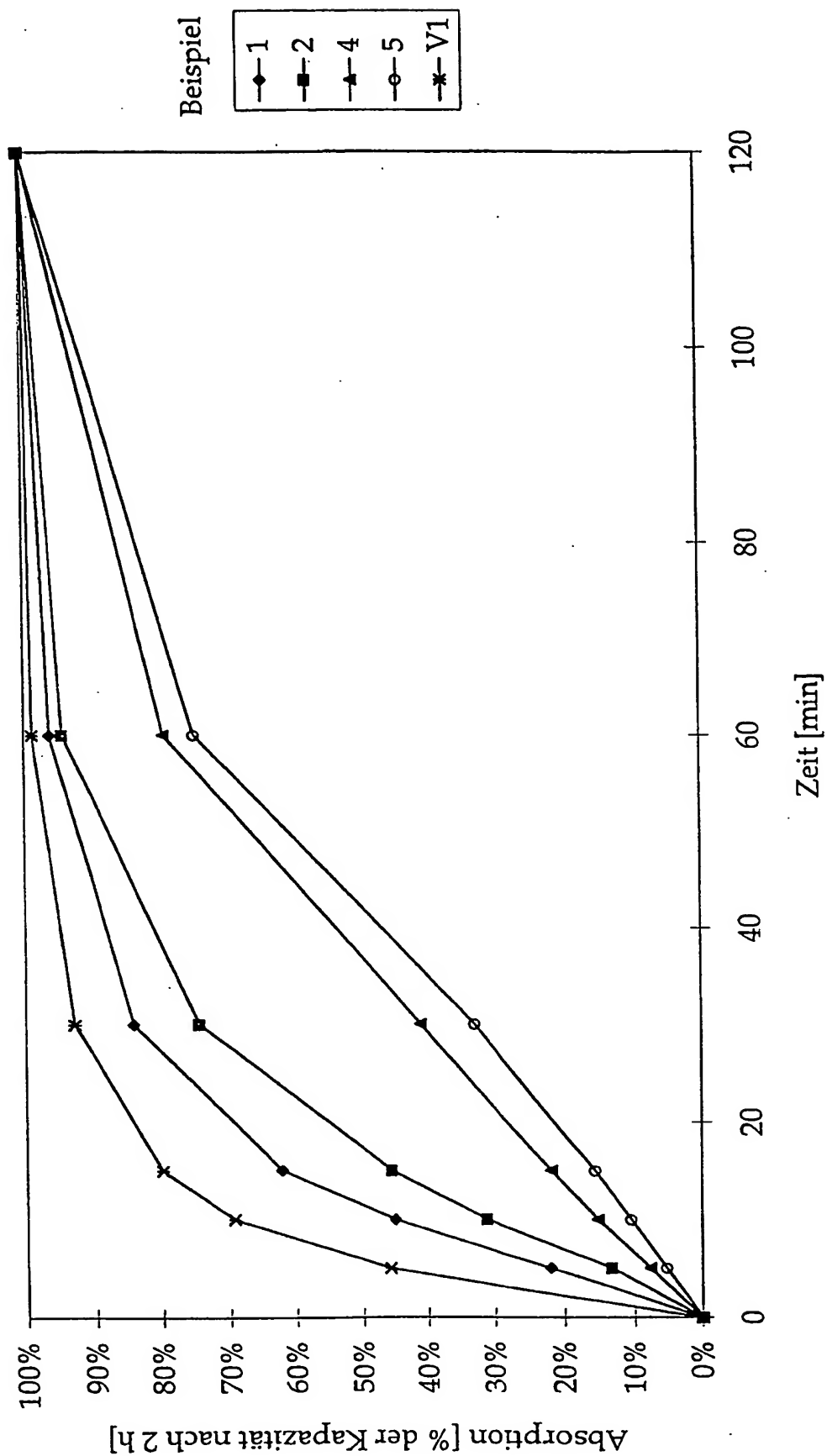


Abbildung 2

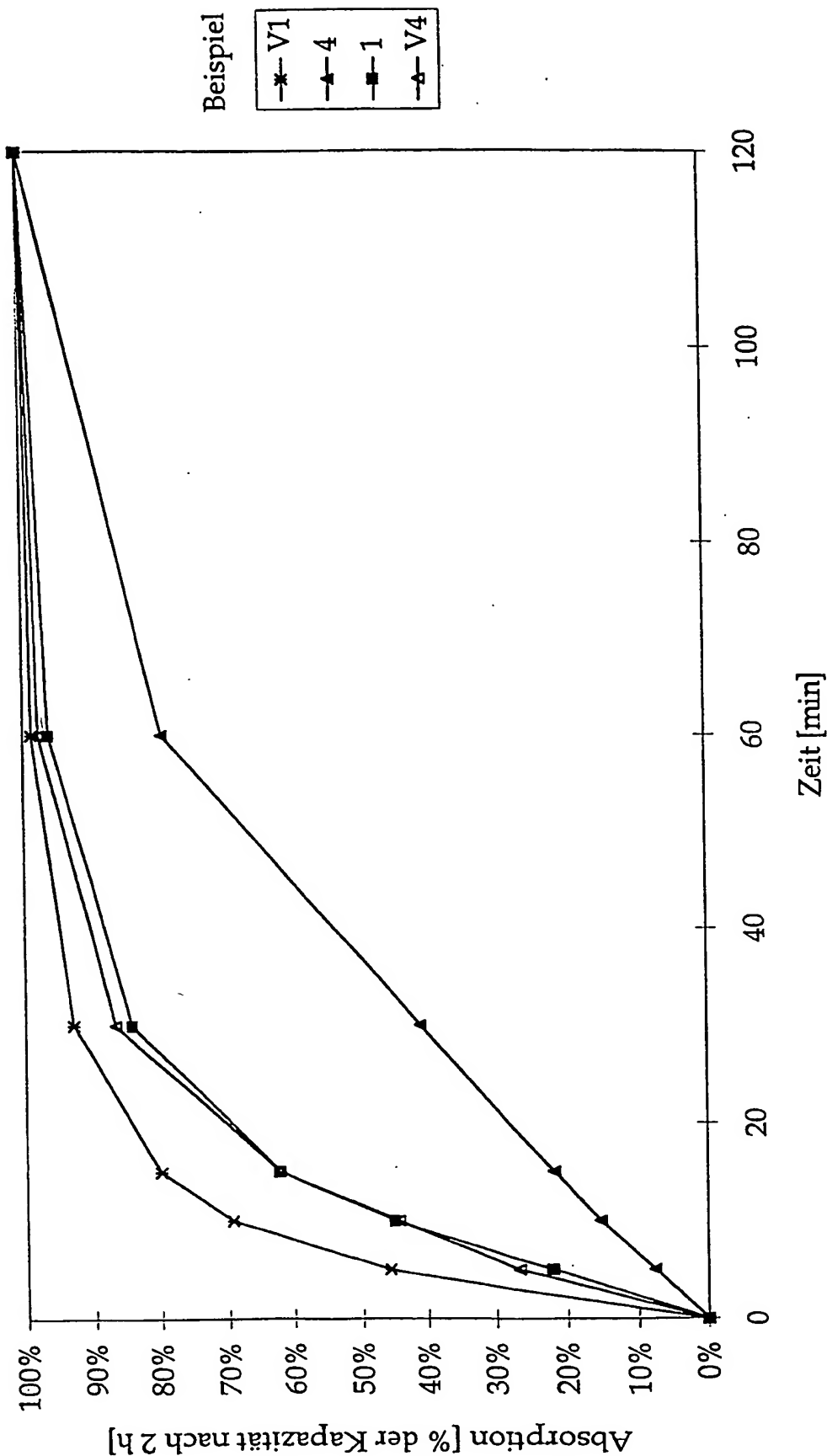


Abbildung 3

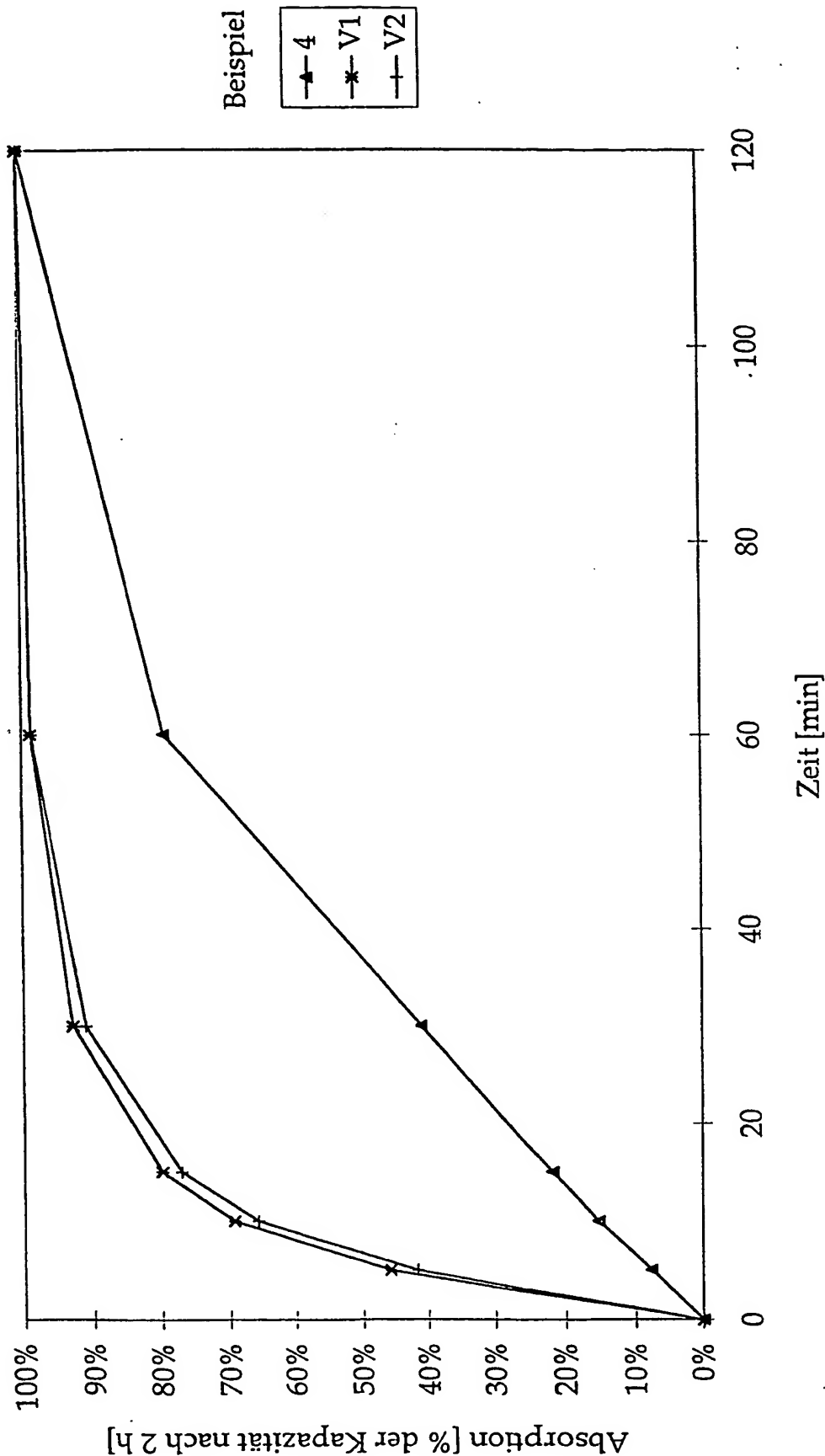


Abbildung 4

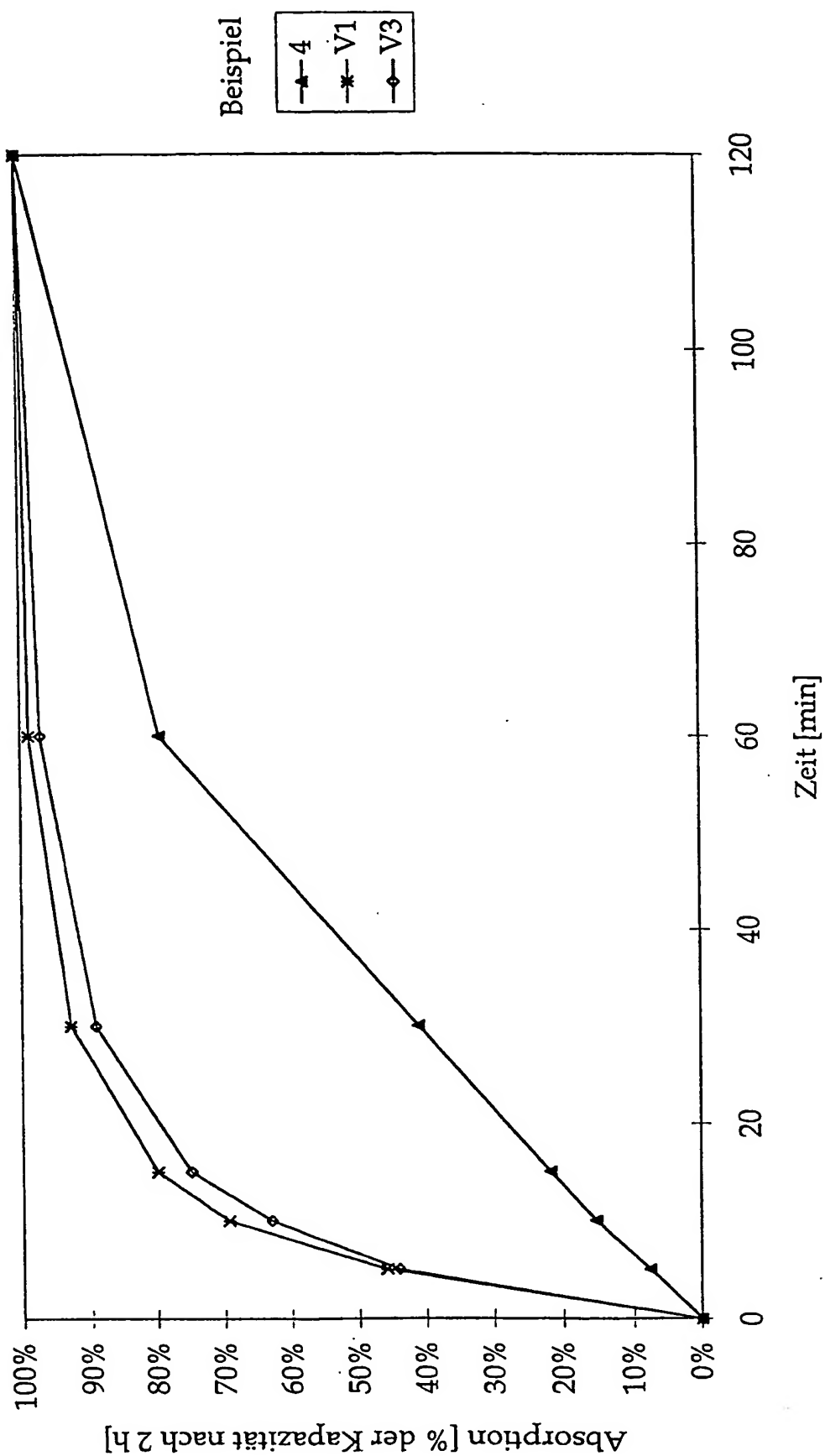


Abbildung 5:

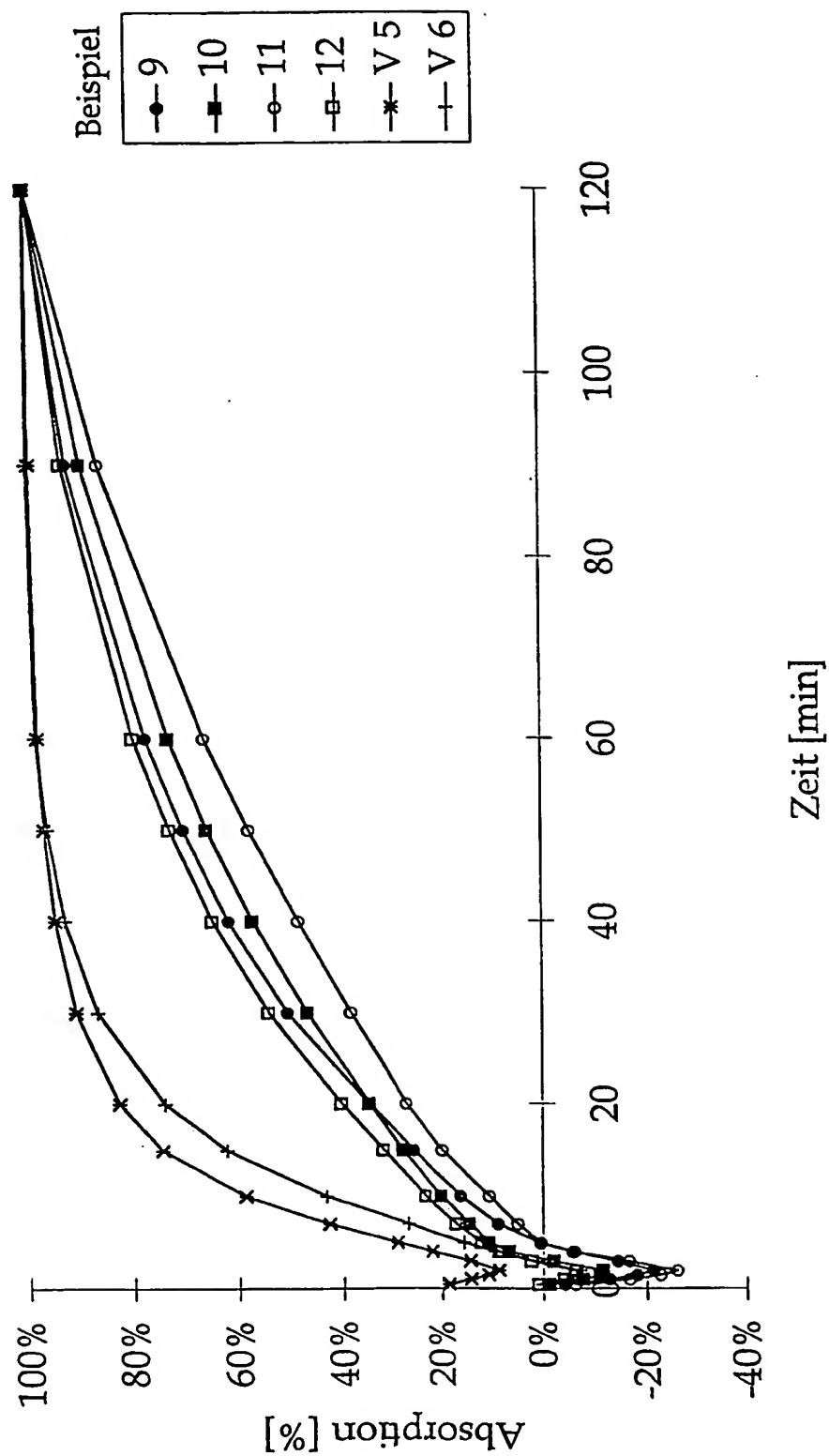
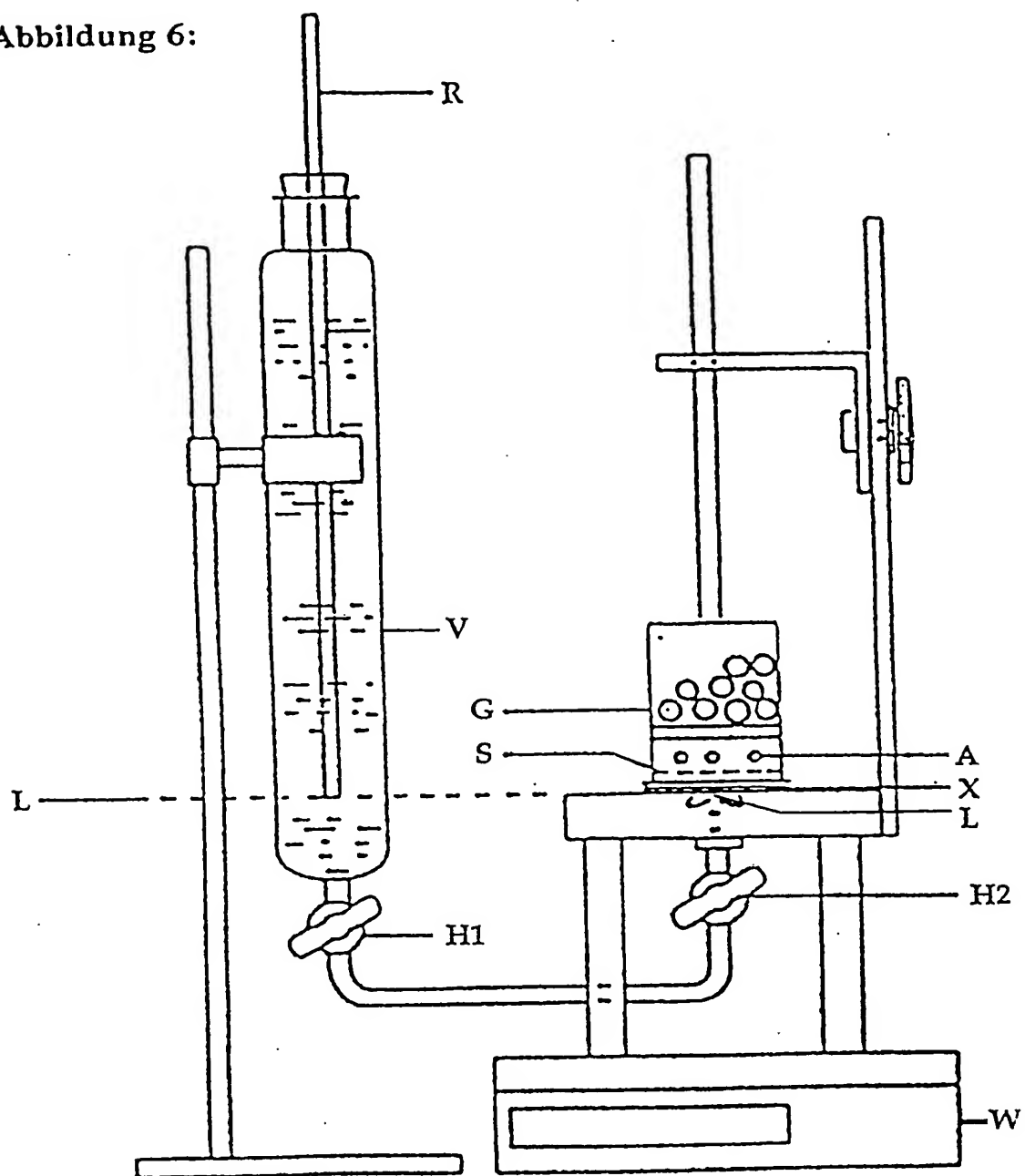


Abbildung 6:



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 98/02287

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 : C08J 7/12, A61L 15/60, C08F 8/42, B01J 20/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 : A61L, B01J, C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, CAPLUS

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0705643 A1 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES LTD.), 10 April 1996 (10.04.96), page 3, line 28 - line 32; page 3, line 51 - line 55; page 4, line 1 - line 25, page 9, line 1 - line 25; claims, abstract	1-10, 13-19, 25
X	US 5676660 A (SHINGO MUKAIDA ET AL), 14 October 1997 (14.10.97), column 3, line 25 - line 36; column 4, line 41 - line 54; column 5, line 25 - line 29, column 6, line 25 - line 32, column 6, line 54 - line 65, column 7, line 30 - line 36	1-7, 25
A	WO 9605234, (KAO CORPORATION), 22 February 1996 (22.02.96), page 6 last paragraph - page 7, second paragraph	1-25
A	EP 0543303 A1 (CASELLA AKTIENGESELLSCHAFT), 26 May 1993 (26.05.93), page 2, line 24 - page 3, line 9, abstract	1-25

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☒ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 August 1998 (25.08.98)

Date of mailing of the international search report

9 September 1998 (09.09.98)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

**PCT/EP 98/02287**

Patent document cited in search report			Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP	0705643	A1	10/04/96	AU	682117 B	18/09/97
				AU	2575795 A	04/01/96
				CN	1129407 A	21/08/96
				FI	953233 A	06/04/96
				US	5668078 A	16/09/97
				WO	9533558 A	14/12/95
-----						
US	5676660	A	14/10/97	DE	19604601 A	14/08/96
				JP	8289903 A	05/11/96
-----						
WO	9605234	A1	22/02/96	EP	0775161 A	28/05/97
				JP	8053550 A	27/02/96
				JP	8176311 A	09/07/96
-----						
EP	0543303	A1	26/05/93	AT	148900 T	15/02/97
				CA	2083417 A	23/05/93
				DE	4138408 A	27/05/93
				DE	59208036 D	00/00/00
				DK	543303 T	18/08/97
				ES	2100260 T	16/06/97
				FI	925288 A	23/05/93
				GR	3022978 T	30/06/97
				JP	5230382 A	07/09/93
				US	5331059 A	19/07/94
-----						

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/02287

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC6: C08J 7/12, A61L 15/60, C08F 8/42, B01J 20/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC6: A61L, B01J, C08J

Recherte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI, CAPLUS

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0705643 A1 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES LTD.), 10 April 1996 (10.04.96), Seite 3, Zeile 28 - Zeile 32; Seite 3, Zeile 51 - Zeile 55; Seite 4, Zeile 1 - Zeile 25, Seite 9, Zeile 1 - Zeile 25; Ansprüche, Zusammenfassung --	1-10,13-19, 25
X	US 5676660 A (SHINGO MUKAIDA ET AL), 14 Oktober 1997 (14.10.97), Spalte 3, Zeile 25 - Zeile 36; Spalte 4, Zeile 41 - Zeile 54; Spalte 5, Zeile 25 - Zeile 29, Spalte 6, Zeile 25 - Zeile 32, Spalte 6, Zeile 54 - Zeile 65, Spalte 7, Zeile 30 - Zeile 36 --	1-7,25

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.☒ Siehe Anhang Patentfamilie.

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachman nahelegend ist

"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25 August 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09. 09. 98

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde



Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL-2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

MONIKA BOHLIN

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/02287

## C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 9605234 A1 (KAO CORPORATION), 22 Februar 1996 (22.02.96), Seite 6 letzter Abschnitt - Seite 7, zweiter Abschnitt  --	1-25
A	EP 0543303 A1 (CASELLA AKTIENGESSELLSCHAFT), 26 Mai 1993 (26.05.93), Seite 2, Zeile 24 - Seite 3, Zeile 9, Zusammenfassung  -- -----	1-25

A 195553

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**  
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören  
27/07/98

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/02287

Im Recherchenbericht angefurtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0705643 A1	10/04/96	AU 682117 B	18/09/97
		AU 2575795 A	04/01/96
		CN 1129407 A	21/08/96
		FI 953233 A	06/04/96
		US 5668078 A	16/09/97
		WO 9533558 A	14/12/95
-----			
US 5676660 A	14/10/97	DE 19604601 A	14/08/96
		JP 8289903 A	05/11/96
-----			
WO 9605234 A1	22/02/96	EP 0775161 A	28/05/97
		JP 8053550 A	27/02/96
		JP 8176311 A	09/07/96
-----			
EP 0543303 A1	26/05/93	AT 148900 T	15/02/97
		CA 2083417 A	23/05/93
		DE 4138408 A	27/05/93
		DE 59208036 D	00/00/00
		DK 543303 T	18/08/97
		ES 2100260 T	16/06/97
		FI 925288 A	23/05/93
		GR 3022978 T	30/06/97
		JP 5230382 A	07/09/93
		US 5331059 A	19/07/94
-----			